This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

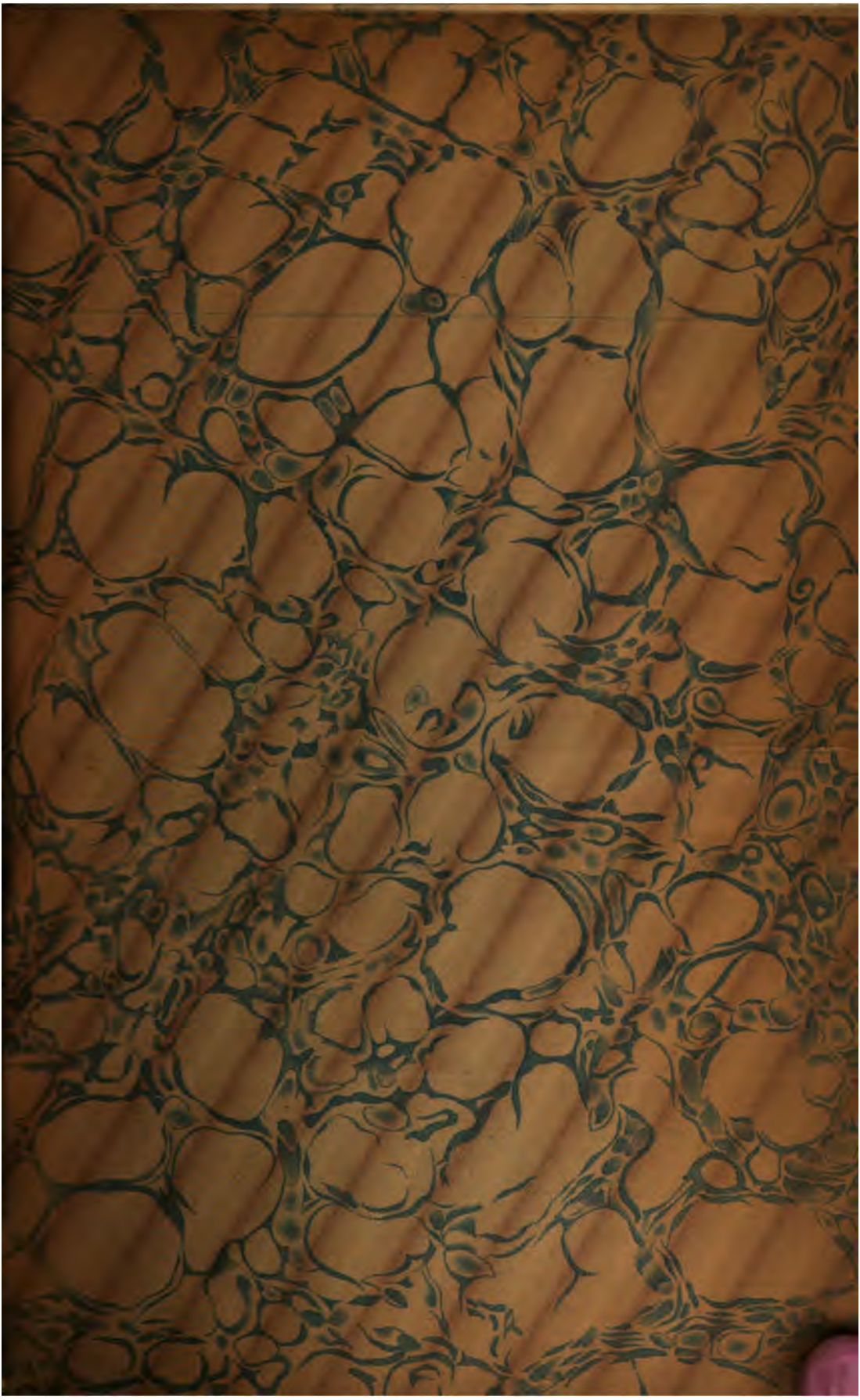
Chem
7108
90

HARVARD COLLEGE LIBRARY

BOUGHT FROM THE INCOME OF THE FUND
BEQUEATHED BY
PETER PAUL FRANCIS DEGRAND
(1787-1855)
OF BOSTON

FOR FRENCH WORKS AND PERIODICALS ON THE EXACT SCIENCES
AND ON CHEMISTRY, ASTRONOMY AND OTHER SCIENCES
APPLIED TO THE ARTS AND TO NAVIGATION

SCIENCE CENTER LIBRARY



TRAITÉ

DE CHIMIE

APPLIQUÉE A L'INDUSTRIE

PL

DU MÊME AUTEUR

Traité des matières colorantes, du blanchiment et de la teinture du coton, suivi du dégommage et de la teinture de la ramie ou China-Grass. — Un fort vol. in-8°, avec figures dans le texte et un album de 83 échantillons. — Paris, J. Baudry, 1883.

Corps gras. — Huiles, Graines, Beurres, Cires, avec indications des lieux de provenance des corps gras, leurs fabrication, épuration, propriétés, usages, ainsi que les meilleures méthodes employées pour reconnaître leurs falsifications. — Un vol. in-8°. — Rouen, 1880.

ÉVREUX, IMPRIMERIE DE CHARLES HÉRISSEY

TRAITÉ

DE CHIMIE

APPLIQUÉE A L'INDUSTRIE

PAR

ADOLPHE RENARD

Docteur ès Sciences

Professeur de Chimie appliquée à l'École Supérieure des Sciences de Rouen.

Avec 225 figures dans le texte.

PARIS

LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE, BAUDRY ET Cie ÉDITEURS

15, RUE DES SAINTS-PÈRES, 15

MAISON A LIÈGE, RUE DES DOMINICAINS, 7

1890

Tous droits réservés.

Chem 7108.90

HARVARD COLLEGE
MAR 8 1921
LIBRARY

Degrand fund

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION

Corps simples et corps composés. 1
Affinité. 1
Atomes et molécules. 1
Lois des combinaisons. — Loi de Proust; — de Dalton; — de Richter; — de Gay-Lussac; — de Berthelot. 2
EQUIVALENTS. 3
THÉORIE ATOMIQUE. 4
Atomicité ou *valeur des atomes.* 6
Notation et *Formules chimiques.* 7
Nomenclature. 8
Classification. 10

MÉTALLOIDES

MÉTALLOIDES MONATOMIQUES

Hydrogène. 13
Préparation industrielle. — Appareil Tissandier. — Procédé Hembert et Henry. 15
Fluor. 16
ACIDE FLUORHYDRIQUE. 16
Chlore. 18
Fabrication. — Procédé Weldon; — procédé Weldon et Pichiney; — procédé Deacon. 20
CHLORURE DE CHAUX — CHLORURE DE CHAUX LIQUIDE. 25
ACIDE CHLORHYDRIQUE. 27
Fabrication (Voir *Sulfate de sodium*).
Brome. 29
Fabrication. — Au moyen des eaux-mères des marais salants; — des sels de Strassfurt; — des cendres de varechs. 30
ACIDE BROMHYDRIQUE. 31
Iode. 32
Fabrication. — Au moyen des cendres de varechs; — des eaux-mères des raffineries de nitrate de sodium. 33
ACIDE IODHYDRIQUE. 34

TABLE DES MATIÈRES

MÉTALLOIDES DIATOMIQUES

Oxygène. 35

Fabrication. — Procédé Deville et Debray. — Procédé Boussingault.— Procédé Tessié du Motay et Maréchal. 37

Ozone. 39

Eau. 40

Eaux naturelles. — Eaux potables. 42

Epuration des eaux. 43

Eau distillée. 44

Eau oxygénée. 45

Acide hypochloreux. — *Hypochlorites.* 47

Acide chloreux. 47

Peroxyde de chlore. 47

Acide chlorique. — *Chlorates.* 48

Acide perchlorique. — *Perchlorates.* 48

Soufre. 48

Fabrication. — Méthode par fusion ; — des calcaroni ; — par distillation; — par fusion dans le chlorure de calcium; — par fusion à la vapeur; — par dissolution dans le sulfure de carbone. 50

Extraction du soufre des pyrites de fer. 52

Raffinage. — Soufre en canon et en fleurs. 52

Acide sulfhydrique ou hydrogène sulfuré. 54

Persulfure d'hydrogène. 55

Protochlorure de soufre. 55

Bichlorure et tetrachlorure de soufre. 56

Acide hydrosulfureux. — *Hydrosulfites.* 56

Hydrosulfites de sodium. 56

Anhydride et acide sulfureux. 57

Fabrication. — Par combustion du soufre ; — par l'acide sulfurique et le charbon. 58

Fabrication de l'acide sulfureux liquide. 59

Sulfites. 59

Acide sulfurique. 60

Fabrication. 61

Production de l'acide sulfureux par combustion du soufre. 62

Production de l'acide sulfureux par combustion des pyrites. — Fours à pyrites en morceaux. — Fours Maletra. — Fours Gerstonhoefer. — Chambres à poussière. 63

Chambres de plomb. — Introduction de l'acide nitrique ; — de la vapeur d'eau. 66

Tour de Gay-Lussac. 67

Tour de Glover. 68

Concentration de l'acide sulfurique. — dans le plomb ; — dans le platine. 69

Emballage de l'acide sulfurique. 72

Purification. 72

Sulfates. 73

Acide disulfurique. 73

Fabrication. — Par les schistes pyriteux ; — par le bisulfate de sodium ; — par l'action de l'acide sulfureux sur l'oxygène. 73

Anhydride sulfurique. 75

Acide thiosulfurique ou hyposulfurique. — *Hyposulfites.* 75

Sélénium. 76

Tellure. 77

MÉTALLOIDES TRIATOMIQUES

Bore : — Bore amorphe. — Bore cristallisé. 77
ACIDE BORIQUE. 78
Fabrication. — Acide borique de Toscane. 78
Acides polyboriques.— Borates. 79

MÉTALLOIDES TÉTRATOMIQUES

Carbone. 80
CHARBONS NATURELS CRISTALLISÉS. 80
Diamant. — Reproduction du diamant. 80
Graphite naturel ou *plombagine.* 81
CHARBONS FOSSILES. 82
Tourbe. 82
Lignite. 82
Houille. 82
Anthracite. 83
CHARBONS ARTIFICIELS. 83
Graphites. 83
Charbons de bois. — Carbonisation du bois par le procédé des forêts ; — carbonisation en vase clos ; — distillation du bois en vase clos ; — charbon roux ; — charbon de tourbe ; — charbon platiné. 83
Coke. — Carbonisation en meules ; — en fours ; — en vase clos. 88
Charbon métallique. 89
Charbon de cornue. 90
Charbons agglomérés. — Charbon de Paris ; — briquettes. 90
Noir de fumée. — Noir de lampe. 90
Noir animal. — Noir d'ivoire. 91
COMBINAISONS DU CARBONE (Voir *chimie organique*).
Silicium. 91
HYDROGÈNE SILICIÉ. 92
TÉTRACHLORURE DE SILICIUM. 92
FLUORURE DE SILICIUM. 93
ACIDE FLUOSILICIQUE. 93
ACIDES OU HYDRATES SILICIQUES : *Silicates.* 93
ANHYDRIDE SILICIQUE OU SILICE. 95

MÉTALLOIDES PENTATOMIQUES ET TRIATOMIQUES

Azote. 96
AMMONIAQUE. 97
Fabrication. — Extraction de l'ammoniaque des vidanges. — Extraction de l'ammoniaque des eaux de gaz. — Fabrication au moyen des déchets organiques azotés. — Fabrication avec l'azote de l'air. 100
Fabrication de l'alcali volatil. 103
SELS AMMONIACAUX. 104
FLUORURE D'AMMONIUM. 104
CHLORURE D'AMMONIUM. 104
Fabrication. — Par l'action de l'acide chlorhydrique sur les eaux de gaz ; — par l'action des chlorures de calcium et de fer sur les eaux de gaz ; — par l'action du chlorure de calcium sur les eaux de distillation des os. 104
Epuration. 105
AZOTATE D'AMMONIUM. 106
AZOTITE D'AMMONIUM. 106
BORATES D'AMMONIUM. 106

Carbonates d'ammonium. 107
Chlorate d'ammonium. 108
Phosphates d'ammonium. 108
Sulfate d'ammonium. 108
Chlorure d'azote. 109
Iodure d'azote. 110
Oxyde azoteux (*protoxyde d'azote*). 110
Acide hypoazoteux. 111
Oxyde azotique ou bioxyde d'azote. 111
Anhydride et acide azoteux. — *Azotites*. 112
Peroxyde d'azote (*acide hypoazotique*). 113
Acide azotique (*acide nitrique*). 113
Nitrification. — Par combinaison directe de l'azote et de l'oxygène de l'air; — par oxydation de l'ammoniaque, — par fermentation des matières organiques azotées. 115
Fabrication. 116
Purification. 119
Azotates. 119
Anhydride azotique. 119

Phosphore. — Phosphore ordinaire; — phosphore rouge. 120
Fabrication du phosphore ordinaire. — *Purification*. 121
Fabrication du phosphore rouge. 124
Hydrogène phosphoré gazeux. 125
— liquide. 126
— solide. 126
Trichlorure de phosphore. 126
Pentachlorure de phosphore. 127
Tribromure de phosphore. 127
Pentabromure de phosphore. 127
Biiodure de phosphore. 127
Triiodure de phosphore. 127
Acide hypophosphoreux. — *Hypophosphites*. 128
Acide phosphoreux : — *Phosphites*. 129
Acide hypophosphorique. — *Hypophosphites*. 130
Acide orthophosphorique ou phosphorique ordinaire : — *Propriétés*. — *Préparation*. 130
Orthophosphates. 131
Chlorure de phosphoryle (*oxychlorure de phosphore*). 132
Bromure de phosphoryle (*oxybromure de phosphore*). 122
Acide paraphosphorique (*acide pyrophosphorique*). — *Paraphosphates*. 132
Acide métaphosphorique. — *Métaphosphates*. 133
Anhydride phosphorique. 134

Arsenic. 136
Hydrogène arsénié. 136
Chlorure d'arsenic. 136
Bromure d'arsenic. 137
Iodure d'arsenic. 137
Acide arsénieux. — *Arsénites*. 137
Anhydride arsénieux. 137
Acide sulfarsénieux. — *Sulfarsénites*. 139
Acide arsénique. — *Arséniates*. 140
Anhydride arsénique. 141
Acide sulfarsénique. — *Sulfarséniates*. 141
Bisulfure d'arsenic (*réalgar*). 142
Trisulfure d'arsenic (*orpiment*). 142
Pentasulfure d'arsenic. 142

Antimoine. 143
Hydrogène antimonié. 144
Trichlorure d'antimoine (*beurre d'antimoine*). 145
Pentachlorure d'antimoine. 145
Tribromure d'antimoine. 145
Triiodure d'antimoine. 145
Acide antimonieux. 146
Anhydride antimonieux (*oxyde d'antimoine*). 146
Acide antimonique. 146
Acide pyroantimonique. 146
Acide métaantimonique. 147
Anhydride antimonique. 147
Peroxyde d'antimoine. 148
Protosulfure d'antimoine. — Kermès.—Soufre doré. 148

Oxysulfures d'antimoine. — Verre d'antimoine.—Vermillon. 149
Pentasulfure d'antimoine. 149

Bismuth. 149

Fabrication. — avec le bismuth naturel;— avec le carbonate de bismuth;—avec le sulfure de bismuth. 150
Raffinage. 150
Bichlorure de bismuth. 151
Trichlorure de bismuth. 151
Hydrrate bismutheux. 151
Protoxyde de bismuth. 152
Acide bismuthique. 152
Anhydride bismuthique. 152
Azotate neutre de bismuth. 152
Sous-azotate de bismuth. 152

MÉTAUX

Combinaisons des métaux (généralités). 154
Chlorures métalliques. 154
Bromures métalliques. 155
Iodures métalliques. 155
Oxydes ou anhydrides basiques. 156
Sulfures. 157
Sels. 160

MÉTAUX MONATOMIQUES

Potassium. 161
Fabrication. 162
Fluorure de potassium. 163
Chlorure de potassium. 163
Fabrication. — extraction des eaux mères des marais salants —Extraction des cendres de varechs. — Extraction de la carnallite. 163
Bromure de potassium. 165
Iodure de potassium. 165
Protoxyde de potassium. 166
Hydrate de potassium (*potasse caustique*). 166
Monosulfure de potassium. 167
Pentasulfure de potassium *foie de soufre*). 168
Azotate de potassium. 168
Fabrication.— Raffinage. 168
Azotite de potassium. 169
Carbonate neutre de potassium. 170
Fabrication. — au moyen des cendres des végétaux; — au moyen du suint; — au moyen du chlorure de potassium.— Procédé Orthlieb et Muller. 170
Carbonate acide de potassium. 173
Chlorate de potassium. 173
Fabrication. 173
Sulfate neutre de potassium. 174
Fabrication. 174
Sulfate acide de potassium. 175
Silicates de potassium.— Verre soluble. 175

Sodium. 176
Fabrication. 177
Fluorure de sodium. 178
Chlorure de sodium. 178
Fabrication:—Extraction du sel de l'eau de mer.—Extraction du sel des sources salées.— Extraction du sel gemme 178
Salinage. 180
Bromure de sodium. 181
Iodure de sodium. 181
Protoxyde de sodium. 182
Hydrate de sodium (*soude caustique*). 182

Fabrication. — Procédé à air libre. — Procédé sous pression. — Concentration des lessives. 182
MONOSULFURE DE SODIUM. 184
TÉTRASULFURE DE SODIUM. — Foie de soufre. 185
AZOTATE DE SODIUM (*salpêtre du Pérou*).
Fabrication. 185
AZOTITE DE SODIUM. 186
BORATE DE SODIUM. 186
Fabrication. — Par l'emploi de l'acide borique de Toscane. — Par l'emploi du tinkal. — Au moyen du borate de calcium naturel. 187
CARBONATE NEUTRE DE SODIUM. 188
Fabrication. — Par incinération des plantes. 188
Procédé Leblanc. 189
Fabrication des sels de soude. 193
Fabrication des cristaux de soude. 195
Régénération du soufre des charrées de soude. 196
Procédé à l'ammoniaque. — Soude Solvay 197
Procédé à la cryolithe. 202
CARBONATE ACIDE DE SODIUM. 203
CHLORATE DE SODIUM. — *Fabrication.* 203
PHOSPHATE MONOSODIQUE (*phosphate acide de sodium*). 204
PHOSPHATE DISODIQUE (*phosphate de sodium ordinaire*). 204
PHOSPHATE TRISODIQUE. 205
SULFATE NEUTRE DE SODIUM. 205
Fabrication. — par l'action du chlorure de sodium sur le sulfate de magnésium ; — par l'action de l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium. (*Fours à flamme.* — *Fours à moufle.* — *Fours mécaniques.*) Procédé Hargreaves et Robinson. 206
Condensation de l'acide chlorhydrique. 209
SULFATE ACIDE DE SODIUM. 211
SULFITE ET BISULFITE DE SODIUM. 211
HYPOSULFITE DE SODIUM. 211
Fabrication. — Procédé Kopp. — Procédé Townsend et Walker. 212
SILICATES DE SODIUM. 212
VERRE. 213
Fabrication. 214
Verre à vitre. 215
Verre à bouteilles. 216
Gobeleterie. 217
Cristal. 217
Verres pour l'optique. 218
Glaces coulées. 218

Lithium. 219

CHLORURE DE LITHIUM. 219
OXYDE DE LITHIUM (*lithine*). 219
AZOTATE DE LITHIUM. 220
CARBONATE DE LITHIUM. 220
SULFATE DE LITHIUM. 221

Argent. 221

MÉTALLURGIE DE L'ARGENT. 222
Traitement des minerais d'argent natif. 222
Traitement des minerais sulfurés et chlorurés. 222
Amalgamation à froid. — *Procédé mexicain ou du patio.* — *Procédé des tonneaux ou méthode européenne.* 222
Amalgamation à chaud. — *Procédé du cago ou fondon.* — *Procédé des pans.* 224
Distillation des amalgames. — Raffinage de l'argent. 225
Procédés par voie humide. — *Procédé à l'acide chlorhydrique.* — *Procédé à l'hyposulfite.* 227
Traitement électrolytique des minerais d'argent. 227
Extraction de l'argent des mattes cuivreuses et cuivres noirs. — *Procédé Augustin.* — *Procédé*

Zirvogel.— Procédé par fonte d'imbibition — Procédé Kersten. 228
Extraction de l'argent des plombs argentifères.—Méthode de Pattinson ou *pattinsonnage.* —
Procédé Kursten ou *zingage.* 229
Coupellation. 233
Raffinage. 235
Alliages d'argent. 235
CHLORURE D'ARGENT. 235
BROMURE D'ARGENT. 236
IODURE D'ARGENT. 236
PROTOXYDE D'ARGENT. 237
PEROXYDE D'ARGENT. 237
AZOTATE D'ARGENT. 238
AZOTITE D'ARGENT. 238
SULFATE D'ARGENT. 238

MÉTAUX DIATOMIQUES

Calcium. 238
FLUORURE DE CALCIUM 239
CHLORURE DE CALCIUM. 239
BROMURE DE CALCIUM 240
IODURE DE CALCIUM. 240
PROTOXYDE DE CALCIUM (*chaux*). 240
Fabrication. — Fours à courte flamme. — Fours à longue flamme. 241
Chaux grasse. 242
Chaux hydraulique. 242
Ciments. 243
MONOSULFURE DE CALCIUM. 244
BISULFURE DE CALCIUM. 244
AZOTATE DE CALCIUM. 244
CHLORATE DE CALCIUM. 244
HYPOSULFITE DE CALCIUM. 245
CARBONATE DE CALCIUM. 245
PHOSPHATE TRICALCIQUE. 246
PHOSPHATE MONOCALCIQUE. 246
PHOSPHATE ACIDE. 246
SUPERPHOSPHATES. 246
Fabrication. 247
SULFATE DE CALCIUM (*plâtre*). 248
Cuisson du plâtre.—Ancien procédé.—Cuisson en fours. 248
Plâtre durci.—Stucs. 249
Baryum. 249
CHLORURE DE BARYUM. 250
PROTOXYDE DE BARYUM (baryte caustique). 250
BIOXYDE DE BARYUM. 251
SULFURE DE BARYUM. 251
AZOTATE DE BARYUM. 251
CARBONATE DE BARYUM. 251
CHLORATE DE BARYUM. 253
SULFATE DE BARYUM (*blanc fixe*). 523
Strontium. 254
CHLORURE DE STRONTIUM. 254
PROTOXYDE DE STRONTIUM (*strontiane anhydre*). 254
BIOXYDE DE STRONTIUM. 255
SULFURE DE STRONTIUM. 255
AZOTATE DE STRONTIUM. 255
CARBONATE DE STRONTIUM. 255
SULFATE DE STRONTIUM 256
Magnésium. 256
Préparation. 256
CHLORURE DE MAGNÉSIUM. 257
OXYCHLORURE DE MAGNÉSIUM. 257
OXYDE DE MAGNÉSIUM (*magnésie*). 258
AZOTATE DE MAGNÉSIUM. 258
CARBONATE NEUTRE DE MAGNÉSIUM. 258
TRICARBONATE TÉTRAMAGNÉSIEN (*magnésie blanche*). 259
SULFATE DE MAGNÉSIUM. 259
Zinc. 260
MÉTALLURGIE DU ZINC. 260
Préparation du minerai. 260
Réduction de l'oxyde. — *Méthode belge.* — *Méthode silésienne.* 261
Purification. 262
Traitement électrolytique.— Procédé Létrange. — *Procédé Blas et Miest.* 262
Alliages de zinc. 263

CHLORURE DE ZINC. 263
OXYCHLORURES DE ZINC. 263
OXYDE DE ZINC (*blanc de zinc*). 264
Fabrication. — Au moyen du zinc métallique. — Au moyen des minerais de zinc. 264
SULFURE DE ZINC. 266
AZOTATE DE ZINC. 266
CARBONATE DE ZINC. 26.
SULFATE DE ZINC (*vitriol blanc*). 267
Fabrication. 267

Cadmium. 267

MÉTALLURGIE. 268
CHLORURE DE CADMIUM. 268
BROMURE DE CADMIUM. 268
IODURE DE CADMIUM. 269
OXYDE DE CADMIUM. 269
SULFURE DE CADMIUM. 269
AZOTATE DE CADMIUM. 270
CARBONATE DE CADMIUM. 270
SULFATE DE CADMIUM. 270

Cuivre. 270

MÉTALLURGIE DU CUIVRE. 271
Méthodes par voie sèche 272
Méthode continentale 272
— anglaise 274
— au convertisseur Bessemer 276
Méthodes par voie humide. 277
Procédés par sulfatation. 277
— par chloruration. 277
Traitement électiolytique des minerais de cuivre 278
Affinage du cuivre par électrolyse. 279
Alliages de cuivre. 279
CHLORURE CUIVREUX. 279
CHLORURE CUIVRIQUE. 280
OXYDE CUIVREUX. 280
OXYDE CUIVRIQUE. 280
SULFURE CUIVREUX. 281
SULFURE CUIVRIQUE. 281
ARSÉNITE DE CUIVRE. — Vert de Scheele. — Vert de Schweinfurt. 281
AZOTATE DE CUIVRE. 281
CARBONATES DE CUIVRE. — Azurite. — Cendres bleues. — Malachite. — Vert minéral. — Vert-de-gris. 282
SULFATE DE CUIVRE (*vitriol bleu*). 282
Fabrication. 282

Mercure.

MÉTALLURGIE DU MERCURE. 283
Procédés d'Almaden. 284
Procédé d'Idria. 285
CHLORURE MERCUREUX (*calomel*). 286
CHLORURE MERCURIQUE (*sublimé corrosif*). 287
BROMURE MERCUREUX. 287
BROMURE MERCURIQUE. 287
IODURE MERCUREUX. 288
IODURE MERCURIQUE. 288
OXYDE MERCUREUX. 289
OXYDE MERCURIQUE. 289
SULFURE MERCUREUX. 289
SULFURE MERCURIQUE. — Cinabre Vermillon. 289
AZOTATE MERCUREUX. 290
AZOTATE MERCURIQUE. 290
SULFATE MERCUREUX. 291
SULFATE MERCURIQUE. 291

MÉTAUX TRIATOMIQUES

Or. 291
MÉTALLURGIE DE L'OR. 292
Abatage hydraulique des alluvions aurifères. 292
Traitement des quartz et pyrites aurifères. — Procédé par amalgamation ; — par fonte plombeuse ; — par voie humide. 292

Traitement des tellurures aurifères. 293
Affinage de l'or. — Par cémentation ; — par l'acide sulfurique ; — par le chlore ; — par inquartation ; — au moyen du sulfure d'antimoine. 293
Alliages d'or. 295
CHLORURE D'OR. 295
Vanadium. 296
ANHYDRIDE VANADIQUE. 296
ACIDES VANADIQUES. 297
Vanadates métalliques. 297
VANADATE D'AMMONIUM. 298
— DE POTASSIUM. 298
— DE SODIUM. 298

MÉTAUX TÉTRATOMIQUES

Aluminium. 298
Fabrication. — Procédé Sainte-Claire Deville. — Procédé Cowles. 299
Bronze d'aluminium 300
CHLORURE D'ALUMINIUM. 301
CHLORURE DOUBLE D'ALUMINIUM ET DE SODIUM. 301
OXYDE D'ALUMINIUM (*alumine*). 302
Aluminates. 303
ALUMINATE DE SODIUM. 303
Sels d'aluminium. 304
SULFATE D'ALUMINIUM. 304
Fabrication. — Par l'action de l'acide sulfurique sur le kaolin. — Au moyen de l'aluminate de sodium. 304
SULFATE DOUBLE D'ALUMINIUM ET DE POTASSIUM (*alun de potasse*). 305
Fabrication. — Au moyen de l'alunite. — Au moyen des schistes alumineux. — Au moyen des argiles. 305
SULFATE DOUBLE D'ALUMINIUM ET D'AMMONIUM (*alun ammoniacal*). 307
SULFATE DOUBLE D'ALUMINIUM ET DE SODIUM (*alun de soude*). 307
SILICATES D'ALUMINE. — Argiles. — Kaolin. — Ocre. — Figuline. — Terre glaise. — Marne. 307
PRODUITS CÉRAMIQUES. 308
Poteries à pâte tendre. 309
Briques. 309
Tuiles. — Carreaux. — Tuyaux. — Pots à fleurs. 310
Poterie vernissée. 310
Poterie ou faïence émaillée. 311
Poteries à pâte dure opaque. 312
Faïence anglaise. 312
Grès cérames. 313
Poteries à pâte dure translucide. 313
Porcelaine dure. 313
Porcelaine tendre. 315
OUTREMER. — Etat naturel — Fabrication. 316
Chrome. 316
Préparation. — Ferrochrome. 317
CHLORURE CHROMEUX. 317
— CHROMIQUE. 317
SESQUIOXYDE DE CHROME ANHYDRE 318
— HYDRATÉ. — Vert Guignet. 318
ANHYDRIDE CHROMIQUE. 319
Chromates. 320
CHROMATE D'AMMONIUM. 320
— DE BARYUM. 320
— DE PLOMB (jaune de chrome; — jaune de Cologne ; — jaune jonquille). 320
— NEUTRE DE POTASSIUM. 321
— (BI) DE POTASSIUM. 322
— NEUTRE DE SODIUM. 322
— (BI) DE SODIUM. 322
— DE ZINC. 322
SELS DE CHROME. 323
SULFATE DE CHROME. 323

SULFATE DOUBLE DE CHROME ET DE POTASSIUM (*alun de chrome.*) 323

Manganèse. 324

CHLORURE MANGANEUX. 324
OXYDE MANGANEUX. 325
HYDRATE MANGANEUX. 325
OXYDE MANGANOSO-MANGANIQUE (*oxyde rouge de manganèse*). 325
OXYDE MANGANIQUE (*sesquioxyde de manganèse.*) 326
HYDRATE MANGANIQUE. 326
PEROXYDE DE MANGANÈSE. 326
ANHYDRIDE ET ACIDE MANGANIQUE. 327
Manganates. 327
MANGANATE DE BARYUM. 327
— DE POTASSIUM. 328
— DE SODIUM. 328
ANHYDRIDE ET ACIDE PERMANGANIQUE. 328
Permanganates. 328
PERMANGANATE DE POTASSIUM (*caméléon minéral*). 329
— DE SODIUM. 329
SULFURE DE MANGANÈSE. 329
BISULFURE DE MANGANÈSE. 330
Sels de manganèse. 330
AZOTATE MANGANEUX. 330
CARBONATE MANGANEUX 330
SULFATE MANGANEUX. 330

Fer. 331

MÉTALLURGIE DU FER. 332
Fabrication de la fonte. 332
Classification des fontes. — Fontes noires ou grises. — Fontes blanches. — Fontes truitées. — Fontes manganésifères. 336
Moulage de la fonte. 337
Fabrication de l'acier. 338
Acier puddlé. 338
Acier de cémentation. 339
Acier Bessemer. 340
Acier Martin. 342
Acier au creuset. 343
Fabrication du fer. 343
Fer soudé ou puddlé. 344
Fer fondu. 344
Fer-blanc. 344
Fer galvanisé. 344
CHLORURE FERREUX. 345
— FERRIQUE. 345
OXYDE FERREUX. 345
HYDRATE FERREUX. 346
OXYDE MAGNÉTIQUE (*oxyde ferroso-ferrique*). 346
OXYDE DES BATTITURES. 346
OXYDE FERRIQUE (*sesquioxyde ou peroxyde de fer*). 346
HYDRATES FERRIQUES. 347
ACIDE FERRIQUE. 347
SULFURE FERREUX. 348
PYRITE MAGNÉTIQUE. 348
SESQUISULFURE DE FER. 348
BISULFURE DE FER. 348
Sels de fer. 349
AZOTATE FERREUX. 349
— FERRIQUE. 349
SULFATE FERREUX (*vitriol vert* ou *couperose verte*). 349

Cobalt. 350

CHLORURE DE COBALT. 351
PROTOXYDE DE COBALT. 351
SESQUIOXYDE DE COBALT. 352
Sels de cobalt. 353
AZOTATE DE COBALT. 353
CARBONATE DE COBALT. 353
SULFATE DE COBALT. 353

Nickel. 354

MÉTALLURGIE DU NICKEL. 354
Traitement des arseniures ou arseniosulfures du nickel et du speiss. 354
— *des pyrites nickelifères.* 355
— *des pyrites nickelifères au convertisseur Bessemer.* 355
Alliages de nickel. 356
CHLORURE DE NICKEL. 356

PROTOXYDE DE NICKEL. 357
HYDRATE NICKELEUX. 357
SESQUIOXYDE DE NICKEL. 357
HYDRATE NICKELIQUE. 357
Sels de nickel. 357
AZOTATE DE NICKEL. 357
CARBONATE DE NICKEL. 358
SULFATE DE NICKEL. 358

Plomb. 359

MÉTALLURGIE DU PLOMB. 359
Méthode du bas foyer. 359
— par grillage et réaction. 360
— par grillage et réduction. 362
— par précipitation. 362
Traitement de minerais oxydés. 363
Condensation des fumées. 363
Traitement électrolytique des minerais de plomb. 364
Affinage du plomb. 364
Alliages de plomb. 365
CHLORURE DE PLOMB. 365
OXYCHLORURES DE PLOMB. 366
PROTOXYDE DE PLOMB (*massicot-litharge*). 366
HYDRATE DE PLOMB. 367
MINIUM. 367
Fabrication. — Procédé français. — Procédé anglais. 367
PEROXYDE DE PLOMB (*oxyde puce*) 368
SULFURE DE PLOMB (*galène*). 368
Sels de plomb. 369
AZOTATE DE PLOMB. 369
CARBONATE DE PLOMB (*céruse*). 369
Fabrication de la céruse. 369
Méthode hollandaise. 369
Procédé de Clichy. 370
Procédé allemand. 371
SULFATE DE PLOMB. 372

Etain. 372

MÉTALLURGIE DE L'ÉTAIN. 373
Traitement au four à manche. 373
— au four à réverbère. 373
Raffinage. 37
Extraction de l'étain des vieux fers-blancs. 374
Alliages d'étain. 374
CHLORURE STANNEUX (*sel d'étain*). 375
— STANNIQUE (*oxymuriate d'étain*). 375
OXYDE STANNEUX. 376
HYDRATE STANNEUX. 376
OXYDE STANNIQUE (*cassiterite*). 376
ACIDE STANNIQUE. — *Stannates métalliques.* 377
STANNATES DE CHROME. 377
POURPRE DE CASSIUS. 377
STANNATE DE SODIUM. 378
ACIDE MÉTASTANNIQUE. — *Métastannates.* 378
SULFURE STANNEUX. 378
— STANNIQUE. — Or mussif. 379

Platine. 379

MÉTALLURGIE DU PLATINE. 380
Procédé Deville et Debray. 380
CHLORURE PLATINIQUE. 381

Palladium. 381

CHLORURE PALLADEUX. 382
— PALLADIQUE. 382

MÉTAUX HEXATOMIQUES

Iridium. 382

Molybdène. 383

ANHYDRIDE MOLYBDIQUE. 383
ACIDE MOLYBDIQUE. — *Molybdates.* 384
BISULFURE DE MOLYBDÈNE (*molybdénite*). 385
TRISULFURE DE MOLYBDÈNE. 385

Tungstène. 385

Osmium. 386

CHIMIE ORGANIQUE

(*Chimie des combinaisons du carbone.*)

Généralités. 387

SÉRIE GRASSE

Généralités. 394
HYDROCARBURES. 394
Hydrocarbures forméniques ou saturés. 394
Dérivés nitrés. — Acides nitroliques. — Nitrols. 395
Hydrocarbures éthyléniques ou oléfines. 395
Hydrocarbures acétyléniques. 397
ALCOOLS. 397
Alcools monatomiques. 398
Alcools primaires. 398
— secondaires. 399
— tertiaires. 400
Diagnose des alcools primaires, secondaires et tertiaires. 401
Alcools diatomiques (glycols). 401
Alcools triatomiques (glycérols). 403
Alcools polyatomiques. 404
ETHERS. 404
Oxydes alcooliques. 406
Ethers simples. 407
Ethers composés. 408
AMINES. 410
Amines des alcools monoatomiques. 411
Monamines primaires. 411
— secondaires. 413
— tertiaires. 414
Monammoniums quaternaires. 414
Amines des alcools polyatomiques. 415
AMINES-ACIDES. 417
Monamines-acides primaires. 417
— secondaires et tertiaires. 418
HYDRAZINES. 418
NITROSAMINES. 419
PHOSPHINES. 419
ARSINES. 421
COMPOSÉS ORGANO-MÉTALLIQUES. 422
ALDÉHYDES PRIMAIRES. 423
ALDÉHYDES SECONDAIRES OU ACÉTONES. 426
ACIDES. 428
Acides monoatomiques monobasiques. 429
Acides $C^n H^{2n} O^2$. 429
— $C^n H^{2n-2} O^2$. 431
— $C^n H^{2n-4} O^2$. 432
Anhydrides des acides monoatomiques. 433
Acides diatomiques monobasiques. 434
Anhydrides des acides diatomiques monobasiques. 436
Acides diatomiques bibasiques. 436
Anhydrides des acides diatomiques bibasiques. 437
Acides polyatomiques. 438
AMIDES. 438
Amides des acides monoatomiques. 439
Monamides primaires. 439
— secondaires. 440
— tertiaires. 441
Amides des acides diatomiques monobasiques. 441
Amides des acides diatomiques bibasiques. 441
Monamides primaires ou acides amiques. 441
Monamides secondaires ou imides. 442
Monamides tertiaires. 442

Diamides primaires. 443
— secondaires et tertiaires. 444
Amides des acides polyatomiques. 445
ALCALAMIDES. 445
AMIDINES. 445
NITRILES. 446
CARBYLAMINES. 448

HYDROCARBURES

HYDROCARBURES SATURÉS C^nH^{2n+2}

Méthane (*hydrure de méthyle*). 449
DÉRIVÉS CHLORÉS. 449
Méthane monochloré (*chlorure de méthyle*). 449
Fabrication. 450
Méthane dichloré (*chlorure de méthylène*) 145
Méthane trichloré (*chloroforme*). 451
Fabrication. 451
Méthane tétrachloré (*tétrachlorure de carbone*). 452
DÉRIVÉS BROMÉS. 453
Méthane monobromé (*bromure de méthyle*). 453
Méthane tribromé (*bromoforme*). 453
— *tétrabomé* (*tétrabromure de carbone*). 453
DÉRIVÉS IODÉS.
Méthane monoiodé (*iodure de méthyle.*) 454
Méthane triiodé (*iodoforme*). 454
Fabrication. 454
Méthane tétraiodé (*tétraiodure de carbone*). 455
Ethane (*hydrure d'éthyle*). 455
DÉRIVÉS CHLORÉS, BROMÉS, IODÉS. 456
Ethane monochloré (*chlorure d'éthyle*). 456
Ethane perchloré (*sesquichlorure de carbone*). 456
Ethane monobromé (*bromure d'éthyle*). 456
Ethane monoiodé (*iodure d'éthyle*). 456
Propane (*hydrure de propyle*). 457
Autres hydrocarbures de la série saturée. — Butanes et Pentanes. 457
INDUSTRIE DU PÉTROLE. 457
Pétrole d'Amérique. 458
Usage des produits de la distillation du pétrole. — Essence de pétrole. — Huile d'éclairage. — Huile lubréfiante. — Paraffine. — Vaseline. 461
Pétrole de Bakou. 462
HUILE DE SCHISTE. 463

HYDROCARBURES DIATOMIQUES C^nH^{2n}

Ethylène. 464
DÉRIVÉS CHLORÉS ET BROMÉS. 465
Bichlorure d'éthylène ou *dichlorhydrine.* 465
Bibromure d'éthylène ou *dibromhydrine.* 465
Autres hydrocarbures de la série C^nH^{2n}. — Propylènes. — Butylènes. — Amylènes. 465
GAZ D'ÉCLAIRAGE. 466
Gaz de houille. 466
Gaz d'huile. 473
Gaz de bog-head. — Gaz portatif. 474

HYDROCARBURES TETRATOMIQUES $C^n H^{2n-2}$

Acétylène 475

Autres hydrocarbures de la série $C^n H^{2n-2}$. — Allylène. — Crotonylène. — Isocrotonylène. 476

ALCOOLS

(Amines et aldéhydes correspondantes).

ALCOOLS MONOATOMIQUES

Alcool méthylique. 476

Fabrication. — Esprit-de-bois. 477

ETHERS MÉTHYLIQUES. 478

Oxyde de méthyle. 478

Azotate de méthyle. 478

Formiate de méthyle. 479

Acétate de méthyle. 479

Oxalate de méthyle. 479

MÉTHYLAMINES.

Monométhylamine. 480

Diméthylamine. 480

Triméthylamine. 480

Tétraméthylammonium. 480

Fabrication des méthylamines. 480

ALDÉHYDE MÉTHYLIQUE. — Méthylal. 481

Alcool éthylique. 481

Fabrication. 482

— *de l'alcool de fruits.* 483

— *de l'alcool de mélasses.* 484

— *de l'alcool de betteraves.* — Procédé des sucreries ries. — Procédé Champonnois. 485

Fabrication de l'alcool par l'emploi des matières amylacées. — Saccharification des céréales par l'orge germée. — Saccharification des pommes de terre. — Saccharification par les acides. 487

Distillation des liquides fermentés. — Appareil Champonnois. — Appareil Savalle. 491

Rectification des alcools. 496

ALCOOL ANHYDRE. 498

ETHERS ÉTHYLIQUES. 498

Oxyde d'éthyle (éther ordinaire). 498

Azotate d'éthyle. 500

Azotite d'éthyle (éther nitreux). 501

Acide éthylsulfurique (acide sulfovinique). 501

Sulfate d'éthyle. 501

Formiate d'éthyle. 501

Acétate d'éthyle. 502

Autres éthers éthyliques. 502

ETHYLAMINES. 503

Monéthylamine. 503

Diéthylamine. 503

Triéthylamine. 503

Tétréthylammonium. 503

ALDÉHYDE ÉTHYLIQUE *(hydrure d'acétyle).* 503

ALDÉHYDE ÉTHYLIQUE *trichlorée* (chloral). 504

ALDÉHYDE ÉTHYLIQUE *tribromée* (bromal). 505

Alcools propyliques. 505

ALCOOL PROPYLIQUE PRIMAIRE. 505

— SECONDAIRE *(diméthylcarbinol).* 505

Aldéhyde propylique secondaire (acétone). 506

Alcool allylique. 506

Aldéhyde allylique (*acroléine*). 507
Alcools butyliques. 507
Alcools amyliques. — Huile de pomme de terre. 507
Alcools hexyliques. 508
Alcools heptyliques. 508
Alcool hexadécylique (*alcool céthylique ou éthalique*). 508
Blanc de baleine (*spermacéti*). 508
Alcool cérylique. 509
Cérotate de céryle (*cire de Chine*). 509
Alcool myricique ou **mélissique.** 509
Cire d'abeilles. 510

ALCOOLS DIATOMIQUES

Glycol éthylénique 510
ANHYDRIDES DU GLYCOL. — Oxyde d'éthylène. 511
ETHERS DU GLYCOL. 511
Autres alcools diatomiques. — Glycols propyliques. — Butyliques. — Amyliques. 511

ALCOOLS TRIATOMIQUES

Propylglycérine (*glycérine ordinaire*). 512
Fabrication. 512
ANHYDRIDES DE LA GLYCÉRINE. 513
ETHERS DE LA GLYCÉRINE. 514
Mononitrine. 515
Trinitrine (*nitroglycérine*). — Dynamite. 515
Acides glycérosulfuriques 516
Formines. 516
Acétines. 517
Butyrines. 517
Valérines. 517
Palmitines. 517
Stéarines. 517
Oléines. 518
CORPS GRAS NATURELS. 518
Huiles. 519
Huiles d'olives (*huiles comestibles. — Huiles à fabrique. — Huiles tournantes. — Huiles de ressence*). 520
Huiles de graines (*huiles d'arachide, de sésame, d'œillette, de coton, de colza, de cameline, de chènevis, de navette, de lin*). 520
Huiles de poisson. 523
Huiles *dites* d'extraction. 523
Beurres. 524
Beurre ou huile de coco. 524
Beurre ou huile de palme. 525
Beurre de vache. — Margarine. 525
Suifs et graisses. 525
Fonte aux cretons. — Fonte à l'acide. — Fonte à la soude. 526

ALCOOLS TÉTRATOMIQUES

Erythrite. 526

ALCOOLS HEXATOMIQUES

Mannite. 527
ETHERS DE LA MANNITE. 527
Dulcite. 528
Glucoses. 528
GLUCOSE (*dextrose, sucre de raisin ou de fruits*). 529

Fabrication. — Sirop de glucose. — Glucose en masse. — Glucose granulé. 530
Lévulose. 531
Galactose. 532
Eucalyne. 532
Sorbine. 532
Glucosides. 532

Disaccharides ou saccharoses. 533

Saccharose (*sucre de cannes*) 533
Fabrication du sucre de betteraves. 535
Lavage des betteraves. 535
Extraction du jus par râpage et expression. 536
Extraction du jus par diffusion. 539
— au moyen des turbines. 541
Epuration du jus. — Double carbonatation. 541
Filtration du jus. 543
Evaporation du jus. — Triple effet. 545
Cuite des sirops ou cuite en grains. 547
Turbinage de la masse cuite. 548
Fabrication du sucre de cannes 550
Extractiom du sucre des mélasses. — Procédé par osmose. — Procédé à la baryte, à la strontiane, à la chaux. 551
Raffinage du sucre. 553
Lactose (sucre de lait). 556
Mélézitose. 556
Mycose. 557
Raffinose. 557
Maltose. 557

Polysaccharides. 557

Amidon. 557
Fabrication de la fécule. 558
Fabrication de l'amidon. — Procédé par fermentation. — Procédé mécanique. — Procédé Martin. 560
Dextrine. 562
Fabrication. — Procédé par torréfaction. — Procédé Payen. — Procédé par l'action de la diastase. 562
Inuline. 563
Gommes. 564
Cellulose. 564
Celluloses nitriques (pyroxyle ou coton-poudre). 565
Celluloid ou *fibrolithoid.* 566

ACIDES

(*Amides et nitriles correspondants:*)

ACIDES MONATOMIQUES

Acide formique. 567

Formiates métalliques. 568
Formiate d'ammonium. 568
— *d'argent.* 568
— *de baryum.* 568
— *de plomb.* 568
Formiamide. 569
Formonitrile (*acide cyanhydrique*). 569
Dérivés métalliques de l'acide cyanhydrique (cyanures) 570
Cyanure d'argent. 571
— *de mercure.* 571
— *d'or.* 571
— *de potassium.* 572
Ferrocyanure de potassium (pruniate jaune de potasse). 572
— *ferrique (bleu de Prusse).* 577
Ferricyanure de potassium (prussiate rouge de potasse). 578

Ferricyanure ferreux (bleu de Turnbull). 578

Acide acétique. 579

Fabrication par fermentation de l'alcool (vinaigre). — Procédé d'Orléans. — Procédé allemand. — Procédé Pasteur. 579

Fabrication par distillation du bois (acide pyroligneux). 582

ACÉTATES MÉTALLIQUES. 584

Acétate d'aluminium. 584

— *d'ammonium.* 585

— *d'argent.* 585

— *de baryum.* 585

— *de calcium.* 585

— *de chrome.* 585

— *de cuivre.* 586

— *ferreux.* 586

— *de plomb.* 586

— *de potassium.* 587

— *de sodium.* 587

— *de zinc.* 587

ANHYDRIDE ACÉTIQUE. 587

CHLORURE D'ACÉTYLE. 588

ACÉTAMIDE. 588

ACÉTONITRILE. 588

— NITRÉ (*acide fulminique*). 588

Acide propionique. 589

PROPIONATES MÉTALLIQUES. 589

Acides butyriques. 590

ACIDE BUTYRIQUE NORMAL. 590

BUTYRATES MÉTALLIQUES. 590

ACIDE ISOBUTYRIQUE. 591

Acides valériques. 591

Acide valerique normal (*acide propylacétique*). 591

ACIDE ISOPROPYLACÉTIQUE (*acide valerique ordinaire*). 591

VALERATES MÉTALLIQUES. 592

Valérate d'ammonium. 592

— *de baryum.* 592

— *de calcium.* 592

— *ferrique.* 593

— *de zinc.* 593

Acides caproïques. 594

ACIDE CAPROÏQUE NORMAL. 594

Acides heptyliques. 594

ACIDE HEPTYLIQUE NORMAL (*acide œnanthylique*). 594

Acide caprylique. 594

Acide pélargonique. 595

Acide caprique. 595

Acide myristique. 595

Acide palmitique. 596

Acide linoléique. 596

Acide margarique. 597

Acide stéarique. 597

Acide oléique. 597

Acide élaïdique. 598

Acide arachique. 598

Acide bénique. 599

Acide érucique. 599

Acide cérotique. 599

Fabrication des acides gras. 599

Saponification calcaire. 599

Saponification sulfurique. 600

Fabrication des savons. 605

Savons marbrés de Marseille. 605

Savon blanc de Marseille. 609

Savon par empâtage. 610

Savon de résine. 611

Savons de toilette. 611

Savons mous. 612

ACIDES DIATOMIQUES

Acide carbonique. 615

Carbonates métalliques. 615

ANHYDRIDE CARBONIQUE. 615

Fabrication. 615

Anhydride carbonique liquide. 615

Oxyde de carbone. 616

Fabrication. — Gazogènes. 617

OXYCHLORURE DE CARBONE (*acide chlorocarbonique*). 621
OXYSULFURE DE CARBONE (*Sulfure de carbonyle.*) 621
ACIDE SULFOTHIOCARBONIQUE. 621
ACIDE SULFODITHIOCARBONIQUE (*acide sulfocarbonique*). 622
ANHYDRIDE SULFODITHIOCARBONIQUE (*sulfure de carbone.*) 622
Fabrication. 623
AMIDES CARBONIQUES. 626
Acide carbamique. 626
Carbamide (*urée*). 626
Urées substituées. — Aminurées. — Amidurées. — Acides uramiques, 627
Carbimide (*acide cyanique*). 628
Sulfocarbimide (*acide sulfocyanique*). 628
Acide urique. 629
Acide glycolique. 630
AMINES GLYCOLIQUES. 631
Glycocolle. 631
Méthylglycocolle (*sarcosine.*) 631
Benzoylglycocolle (*acide hippurique*). 631
Acide glyoxylique. 631
Acide oxalique. 631
OXALATES METALLIQUES. 633
Oxalate d'ammonium. 633
— *d'antimoine.* 633
— *de calcium.* 633
— *neutre de potassium.* 634
— *acide de potassium.* 634
Quadroxalates de potassium. 634
AMIDES OXALIQUES. 634
Acide oxamique. 634
Oxamide. 634
NITRILE OXALIQUE (*cyanogène*). 635
Acide lactique. 635
LACTATES MÉTALLIQUES. 636
Lactate de calcium. 636
— *ferreux.* 636
— *ferrique.* 637
— *de zinc.* 637
Acide succinique. 637
Acides sébacique. 637

ACIDES TRIATOMIQUES

Acide glycérique. 638
Acide malique. 638
ACIDE ASPARTIQUE. 639
ASPARAGINE. 639

ACIDES TETRATOMIQUES ET HÉXATOMIQUES

Acide tartrique. 639
Fabrication. — Traitement des tartres bruts. — Traitement des lies. 640
TARTRATES MÉTALLIQUES. 642
Tartrate neutre d'ammonium.
— *acide d'ammonium.*
— *d'antimoine.*
— *double d'antimoine et de potassium* (*émétique*).
— *de baryum.*
— *de calcium.*
Tartrate neutre de potassium (*tartre soluble*). 644
— *acide de potassium* (crème de tartre). 644
— *acide de sodium.* 644
— *neutre de sodium.* 645
— double de sodium et de potassium (sel de Seignette). 645
Acide citrique. 645
CITRATES MÉTALLIQUES. 646
Acide saccharique. 646
Acide mucique. 647

SÉRIE AROMATIQUE

Généralités. 648
HYDROCARBURES. 650
Série benzinique. 650
— *du diphényle.* 651
— *du phénylméthane et de l'anthracène.* 651
— *du fluorène.* 651
— *de la naphtaline.* 652
PHÉNOLS. 658
QUINONES. 660
AMINES. 662
Monamines primaires. 662
— *secondaires.* 663
— *tertiaires.* 664
Amines des phénols polyatomiques. 665
HYDRAZINES. 665
COMPOSÉS AZOÏQUES. 666
— *hydrazoïques.* 667
— *oxyazoïques.* 668
— *diazoïques.* 669
ALCOOLS. 671
ALDÉHYDES PRIMAIRES. 673
— SECONDAIRES (*acétones*). 675
ACIDES. 675
Acides monatomiques. 676
— *diatomiques monobasiques.* 678
— *alcools.* 678
— *phénols.* 679
— *diatomiques bibasiques.* 682
— *polyatomiques.* 682
AMIDES. 683
AMIDINES. 683
NITRILES. 683

HYDROCARBURES

SÉRIE BENZINIQUE

Benzine. 684
Fabrication. 684
DÉRIVÉS CHLORÉS. 685
— BROMÉS. 686
— NITRÉS. — *Nitro-benzine.* 687
— SULFONIQUES. 690
Toluène (*méthylbenzine*). 690
DÉRIVÉS CHLORÉS. 691
— *bromés.* 692
Chlorure de benzyle. 693
— *de benzylène.* 693
Bromure de benzyle. 693
— *de benzylène.* 693
DÉRIVÉS NITRÉS. — *Nitrotoluènes.* 694
— SULFONIQUES. 695
Ethylbenzine. 695
Phényléthylène (*cinnamène ou styrolène*). 696
Xylènes (*diméthylbenzines*). 696
ORTHOXYLÈNE. 696
MÉTAXYLÈNE. 697
PARAXYLÈNE. 697
DÉRIVÉS NITRÉS DES XYLÈNES. — Nitroxylènes. 697
DÉRIVÉS SULFONIQUES des xylènes. 698
Cumènes. — Mésitylène, — Pseudocumène. 698
Cymènes. 699

SÉRIE DU DIPHÉNYLE

Dicrésyles. 700
Ditolyle. 700
Triphénylbenzine. 700

SÉRIE DU PHÉNYLMÉTHANE

Diphénylméthane. 700
Triphénylméthane. 701
Crésyldiphénylméthane. 701
Dicrésylphénylméthane. 701

SÉRIE DE L'ANTHRACÈNE

Anthracène. 701
Fabrication. 702
Purification. 703
Dérivés chlorés et bromés. 704
Monométhylanthracène. 704
Phénylanthracène. 705

SÉRIE DU FLUORÈNE

Fluorène. 705
Phénanthrène. 705
Fluoranthrène. 706

SÉRIE DE LA NAPHTALINE

Naphtaline. 706
Fabrication. 707
Dérivés nitrés. — Nitronaphtalines. 707
Dérivés sulfoniques. 709
Méthylnaphtaline. 709
Ethylnaphtaline. 710
Acénaphtène. 710
Acénaphtylène. 710
Pyrène. 710
Chrysène. 711
Rétène. 711
Picène. 711
Industrie de la distillation du goudron de houille. 712
Traitement des huiles légères. — Benzols. 713
Traitement des huiles moyennes. 714
Traitement des huiles lourdes. 715

PHÉNOLS

PHÉNOLS MONATOMIQUES

Phénol (*acide phénique*). 716
Fabrication. 717
Phénates métalliques. 717
Dérivés nitrés. — Trinitrophénol (*acide picrique*). 717
Dérivés sulfoniques. 719

Crésylols ou **crésols.** 719
CRÉOSOTE. 720
Thymols. 720
THYMOL-α. 720
THYMOL-β OU CARVACROL. 721
CARVOL. 721
Naphtols 721
DÉRIVÉS NITRÉS. — Nitronaphtols. 722
Anthrols. 723
Pyrocrésols. 723

PHÉNOLS DIATOMIQUES

Pyrocatéchine 724
Résorcine. 724
Hydroquinone 725
Orcine. 726
Homopyrocatéchine. 727
Hydrotoluquinone. 727

PHÉNOLS TRIATOMIQUES

Pyrogallol (*acide pyrogallique*). 727
Phloroglucine. 728
Méthylpyrogallol. 728
Trioxynaphtaline. 728
Trioxytriphénylméthane. 721
AURINE. 729
Trioxyrésyldiphénylméthane. 729
ACIDE ROSOLIQUE. 730
CORALLINE JAUNE. 730
CORALLINE ROUGE (*péonine*). 730

QUINONES ET DIACÉTONES

Quinone. 731
Toluquinone. 731
Naphtoquinone. 732
Anthraquinone. 732
DÉRIVÉS CHLORÉS ET BROMÉS. 732
— NITRÉS. 733
— SULFONIQUES. 733
OXYANTHRAQUINONES. 734
Monoxyanthraquinone 734
DIOXYANTHRAQUINONES. 734
Alizarine. 735
Fabrication. 735
Préparation de l'anthraquinone. 735
Transformation de l'anthraquinone en acides anthraquinones-sulfoniques. 736
Transformation des acides anthraquinones-sulfoniques en alizarine. 737
Alizarine pour rouge. 736 et 737
— pour violet. 736 et 737
Nitroalizarine (orange d'alizarine). 738
Bleu d'alizarine. 738
Purpuroxanthine. 739
Quinizarine. 739
Acide anthraflavique. 739
Acide isoanthraflavique. 739
TRIOXYANTHRAQUINONES. 740
Anthragallol. 740
Purpurine. 740
Isopurpurine. 741
Flavopurpurine. 741
TÉTRAOXYANTHRAQUINONES. 741
Oxypurpurine. 741
Anthrachrysone. 742
HEXA-OXYANTHRAQUINONES. 742

Acide rufigallique. 742
Phénanthraquinone. 742
Fluoranthrène-quinone. 743
Chrysoquinone. 743

AMINES

Phénylamine ou **aniline.** 743
Fabrication- 744
SELS DE PHÉNYLAMINE. 745
Acétate d'aniline. 745
Arséniate d'aniline. 745
Azotate d'aniline. 745
Chlorhydrate d'aniline. 746
Chlorate d'aniline 746
Oxalate d'aniline. 746
Sulfate d'aniline. 746
ACIDE SULFANILIQUE. 746
ANILIDES. 746
Acétanilide. 746
Méthylphénylamine ou **méthylaniline.** 747
Diméthylphénylamine. 748
Triméthylphénylammonium. 749
Ethylphénylamine ou **éthylaniline.** 749
Diéthylphénylamine. 750
Méthyléthylphénylamine. 750
Triéthylphénylammonium. 750
Diphénylamine ou **phénylaniline.** 750
Méthyldiphénylamine. 751
Ethyldiphénylamine. 752
Triphénylamine. 752
Benzylphénylamine ou benzylaniline. 752
Méthylbenzylphénylamine. 752
Dibenzylphénylamine. 753
Crésylphénylamine ou **Tolylphénylamine,** 753
Xylylphénylamine. 763
Naphtylphénylamine. 753
Toluidines ou **Crésylamines.** 754
Orthotoluidine. 755
Métatoluidine. 755
Parotoluidine. 755
Xylidines. 756
Orthoxylidines. 757
Métaxylidines 757
Paraxylidines. 757
Cumidines. 757
Naphtylamines. 758
Amines du triphénylméthane. 759
TRIPHÉNYLAMIDOMÉTHANE. 759
MONAMIDOTRIPHÉNYLMÉTHANE. 759
DIAMIDOTRIPHÉNYLMÉTHANE. 759
TRIAMIDOTRIPHÉNYLMÉTHANE. — Paraleucaniline; — Pseudoleucaniline; — Orthodiparatriamidotriphénylméthane. 760
TRIAMIDOCRÉSYLDIPHÉNYLMÉTHANE. 761
TRIAMIDODICRÉSYLPHÉNYLMÉTHANE. 761

COMPOSÉS DIAZOIQUES

Diazobenzine. 761

COMPOSÉS AZOIQUES

Azobenzine. 762
MATIÈRES COLORANTES AZOÏQUES. 763

COMPOSÉS TÉTRAZOIQUES 766

ALCOOLS ET ALDÉHYDES

Alcool benzylique. 766
ALDÉHYDE BENZOÏQUE (*essence d'amandes amères*). 767
Chlorure de benzoyle. 768
Bromure de benzoyle. 768
Amide de sulfonate de benzoyle (*saccharine*). 768
ALPHÉNOLS BENZYLIQUES. 769
Alcool orthoxybenzylique (*alcool salicylique*). 769
Aldéhyde orthoxybenzoique (*aldéhyde salicylique ou salicylol*). 770
Alcool paraoxybenzylique. — Alcool anisique. 770
Aldéhyde paraoxybenzoique. — Aldéhyde anisique. 770
Alcool protocatéchique. — Alcool vanillique. 771
Aldéhyde protocatéchique. — Vanilline. 771
Autres alcools et aldéhydes aromatiques. 772
Alcools toluyliques. 772
Alcool cinnamique ou *cinnylique.* 773
Alcool cuminique. 773
Alcool cholestérique. 773
Triphénylcarbinol. 773
DIAMIDOTRIPHÉNYLCARBINOL. 773
Vert malachite. 774
TRIAMIDOTRIPHÉNYLCARBINOL (*pararosaniline*). 775
Violet de Paris. 775
Violet cristallisé. 776
Vert méthyle. 776
TRIAMIDOCRÉSYLDIPHÉNYLCARBINOL (*rosaniline ordinaire*). 776
Fuchsine. 777
Fuchsine acide ou rosaniline sulfonée. 778
Bleu d'aniline. 778
Bleu par phénylation de la rosaniline. 778
Bleu de diphénylamine. 779
TRIPHÉNYLCARBINOL—CARBONIQUE. 780
Phtaléines. — Phtalines. — Phtalols. — Phtalidines. — Phtalidéines. 780
Phénol-phtaléine. 781
Résorcine-phtaléine. — Fluorescéine ; — Eosine. 781
Pyrogallol-phtaléine. — Galléine. — Céruléine. 782

ACIDES

Acide benzoïque. 783
Fabrication. — Au moyen du benjoin ; — au moyen de l'acide hippurique ; — au moyen du chlorure de benzyle. 784
BENZOATES MÉTALLIQUES. 784
Benzoate d'ammonium. 784
— *de baryum.* 784
— *de calcium.* 784
Benzoate ferrique. 784
— *de potassium.* 785
— *de sodium.* 785
ETHERS BENZOÏQUES. 785
Benzoate de méthyle. 785
— *d'éthyle.* 785
— *d'amyle.* 785
Acides benzoïques phénoliques. 785

ACIDE ORTHOXYBENZOÏQUE (*acide salicylique*). 785
Salicylates métalliques. 786
Ethers salicyliques. 786
Salicylate de méthyle. 787
— de phényle. 787
ACIDE MÉTAOXYBENZOÏQUE. 787
ACIDE PARAOXYBENZOÏQUE. — Acide **anisique**. 787
ACIDE PROTOCATÉCHIQUE. — **Acide** vanillique. 787
ACIDE GALLIQUE. 788
Tannins. 788
Acide gallotannique (*tannin ordinaire*). 789
Catéchines. 790
TANNAGE. 790
Fabrication des cuirs forts. 790
— *des cuirs à œuvre*. 793
Corroyage. 793
Cuirs de Russie. 795
Hongroyage. 795
Mégissage. 795
Chamoisage. 795
Acides toluiques. 796
Acides phtaliques. 796
ANHYDRIDE PHTALIQUE. 796

PRODUITS D'ADDITION DE LA SÉRIE AROMATIQUE

COMPOSÉS $C^n H^{2n-6} A^6$. 797
— $C^n H^{2n-6} A^4$. 797
— $C^n H^{2n-6} A^2$. 798

CARBURES TÉRÉBÉNIQUES OU TERPÈNES

Térébenthène. 798
Fabrication de l'essence de térébenthine. 799
HYDRATES DE TÉREBENTHÈNE. — Terpine. 801
CHLORHYDRATES DU TÉRÉBENTHÈNE. 801
ISOMÈRES DE TÉRÉBENTHÈNE. 802
Isotérébenthènes (citrène, hespéridène, carvène). 802
Camphènes. 802
Térébène. 802
Terpilène. 802
POLYMÈRES TÉRÉBÉNIQUES. 803
Sesquitérébenthènes. 803
Ditérébène ou *colophène*. 803
Tétratérébenthène. 803
DITÉRÉBENTHYLE. 803
Fabrication des huiles de résine. 803
ALCOOL CAMPHOLIQUE (*borneol.*) 805
Aldéhyde campholique (camphre ordinaire). 805

SÉRIES DU FURFURANE, DU THIOPHÈNE ET DU PYRROL

Groupe du furfurane. 808
Groupe du thiophène. 808
Groupe du pyrrol. 809
INDIGOTINE et INDIGO. 809
Fabrication de l'indigo. 811

SÉRIES PYRIDIQUES ET QUINOLEIQUES

Bases pyridiques. 812
Propriétés. 813
Préparation au moyen de l'huile de Dippel. 814
Bases quinoléïques. 814
Propriétés. 815
Modes de formation. 815

ALCALOIDES NATURELS

Propriétés. 817
Extraction des alcaloïdes 818
Alcaloïdes du tabac. 819
NICOTINE. 819
Alcaloïdes de l'opium. 820
MORPHINE. — Apomorphine. 820
CODÉINE. 821
NARCOTINE. 821
PAPAVÉRINE. 821
NARCÉINE. 821
Alcaloïdes du coca. 821
COCAÏNE. 822
Alcaloïdes des strychnées. 822
STRYCHNINE. 822
BRUCINE. 822
Alcaloïdes du café et du thé. 823
CAFÉINE OU THÉINE. 823
Alcaloïdes du cacao. 823
THÉOBROMINE. 823
Alcaloïdes de l'ipécacuanha. 823
EMÉTINE. 823
Alcaloïdes des quinquinas. 824
QUININE. 824
QUINIDINE. 824
CINCHONINE. 824
CINCHONIDINE. 825
Alcaloïdes de la belladone 825
ATROPINE. 825
HYOSCYANINE. 825
HYOSCINE. 825

MATIÈRES ALBUMINOIDES

Albumine. 828
ALBUMINE D'ŒUFS. 828
SÉRINE. 828
Fibrine. 829
Caséine. 829
Gélatine. 830
Colle forte et colle de peau. 830
Colle d'os. 830
Colle à bouche. 831
Colle forte liquide. 831

INTRODUCTION

Corps simples et corps composés. — On désigne en chimie sous le nom de *corps simples* les corps dont, jusqu'à présent, on n'a pu extraire que leur propre substance.

Dans diverses circonstances les corps simples se combinent entre eux pour former des *corps composés* dans lesquels la plupart des propriétés spécifiques des corps simples qui leur ont donné naissance ont disparu.

Affinité. — On donne le nom d'*affinité* à la résultante des forces en vertu desquelles les corps simples se combinent et la quantité de chaleur dégagée ou disparue dans la réaction mesure la somme des travaux chimiques et physiques accomplis et peut ainsi servir à la mesure de l'affinité.

Atomes et molécules. — On donne le nom d'*atomes* aux particules infiniment petites, indivisibles par tous les moyens physiques et chimiques, entre lesquelles s'effectuent les combinaisons et le nom de *molécules* aux particules formées par l'union de deux ou plusieurs atomes identiques (dans le cas des corps simples) ou différents (dans le cas des corps composés).

LOIS QUI RÉGISSENT LES COMBINAISONS

Loi de Proust. — *Les corps simples se combinent les uns avec les autres en proportions définies.*

Soit A et B deux corps simples, pris en proportion convenable pour entrer en combinaison. Le rapport $\frac{A}{B}$ est constant.

Loi de Dalton. — *Lorsque deux corps peuvent se combiner en plusieurs proportions, le poids de l'un d'eux étant constant, les quantités pondérales de l'autre sont toujours entre elles dans des rapports simples et commensurables.*

Soit A un corps pouvant entrer en combinaison en diverses proportions avec un corps B. Le poids du corps A étant 1, ceux du corps B seront entre eux comme 1 : 2 : 3 : 4....

Loi de Richter. — *Les quantités en poids suivant lesquelles deux corps simples se combinent avec un troisième, sont les mêmes que celles suivant lesquelles ils se combinent entre eux, ou suivant lesquelles ils se substituent l'un à l'autre.*

Soit deux corps A et B pris en proportion convenable pour entrer en combinaison avec un troisième C et former avec lui les deux composés A C, B C ; les poids A et B des deux premiers corps seront précisément ceux nécessaires pour se combiner intégralement l'un à l'autre et former le composé A B.

Loi de Gay-Lussac. — *Les volumes des gaz ou des vapeurs qui se combinent, ainsi que le volume gazeux résultant de leur combinaison sont toujours dans des rapports simples.*

Les rapports les plus ordinaires suivant lesquels les gaz se combinent sont entre eux comme 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 2 : 3 et le volume du gaz résultant de leur combinaison est égal ou inférieur à la somme des volumes des gaz composants et, en général, égal à 2.

Lois de M. Berthelot. — a. — *Si un système de corps simples ou composés, pris dans des conditions déterminées, éprouve des chan-*

gements physiques ou chimiques, capables de l'amener à un nouvel état, sans donner lieu à aucun effet mécanique extérieur au système, la quantité de chaleur dégagée ou absorbée, par l'effet de ces changements dépend uniquement de l'état initial ou de l'état final du système ; elle est la même quelles que soient la nature et la suite des états intermédiaires.

De ce principe résulte que :

1° *La chaleur absorbée dans la décomposition d'un corps est égale à la chaleur dégagée lors de sa formation;*

2° *La quantité de chaleur dégagée dans une suite de transformations physiques et chimiques est la somme des quantités de chaleur dégagées dans chaque transformation isolée;*

3° *Si un composé cède l'un de ses éléments à un autre corps, la chaleur dégagée par la réaction est la différence entre la chaleur dégagée par la formation du premier composé au moyen de l'élément libre et la chaleur dégagée par la formation du nouveau composé, au moyen du même élément libre.*

b. — *Tout changement chimique accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur.*

ÉQUIVALENTS

On nomme *équivalents* les nombres qui expriment les rapports en poids suivant lesquels les corps se combinent ou se remplacent dans les combinaisons chimiques.

Si l'on compare les quantités pondérables d'oxygène, de chlore, de soufre qui entrent en combinaison avec un même métal, le fer par exemple, on observe que pour se combiner avec 28 p. de fer, il faut 8 p. d'oxygène, 35,5 p. de chlore, 16 p. de soufre. Les nombres 8 d'oxygène, 35,5 de chlore, 16 de soufre, sont donc équivalents par rapport à 28 de fer auquel ces corps ont été successivement combinés.

Si, d'un autre côté, on détermine les quantités d'hydrogène et de divers métaux pouvant se combiner à 8 p., par exemple, d'oxy-

gène, les nombres trouvés 28 pour le fer, 31,5 pour le cuivre, 32,75 pour le zinc, seront encore équivalents par rapport à 8 d'oxygène. Or, comme plusieurs quantités équivalentes à une quantité commune sont équivalentes entre elles, 1 d'hydrogène équivaudra à 8 d'oxygène, 35,5 de chlore, 16 de soufre, 28 de fer, 31,5 de cuivre, 32,75 de zinc, etc., et ces nombres seront les équivalents de ces différents corps par rapport à l'équivalent de l'hydrogène qui, étant le plus faible de tous, est généralement pris comme unité.

Si les éléments en se combinant deux à deux ne pouvaient former qu'un seul composé, leurs équivalents pourraient être établis d'une façon positive. Mais comme, au contraire, un grand nombre de corps simples sont susceptibles de s'unir entre eux en diverses proportions, il en résulte qu'un même élément peut avoir autant d'équivalents qu'il forme de combinaisons avec un seul et même autre élément. Aussi a-t-il fallu, en se basant principalement sur ce fait découvert par Mitscherlich que les corps isomorphes ont une constitution semblable, choisir entre les différentes combinaisons pouvant résulter de l'union de deux corps celle devant fournir le nombre pouvant représenter l'équivalent de l'un d'eux.

THÉORIE ATOMIQUE

Dalton le premier émit l'opinion que toute combinaison entre plusieurs corps résulte de la juxtaposition d'un nombre déterminé de leurs atomes respectifs et que ces atomes, pour chaque espèce de corps, possèdent un poids invariable et sont insécables. D'après ce principe, les lois des proportions définies et des proportions multiples deviennent une conséquence de l'existence des atomes.

Bientôt après, Gay-Lussac faisait connaître la loi des volumes et Avagrado, rapprochant cette loi des précédentes, émit l'hypothèse que les combinaisons des gaz se faisant toujours dans un rapport très simple et que les quantités de substance produite ne dépendant que du nombre des molécules qui se combinent, il doit en résulter un rapport simple entre les volumes des gaz ou des vapeurs et le nombre de molécules qu'elles renferment.

Cette hypothèse se trouva bientôt confirmée par les expériences d'Ampère sur les propriétés physiques des gaz qui l'amenèrent à conclure que, dans tous les gaz, les molécules sont placées à la même distance les unes des autres et que, par conséquent, leur nombre est proportionnel au volume du gaz lui-même.

De l'hypothèse d'Avogrado et d'Ampère résulte donc que *des volumes égaux de gaz ou de vapeurs renferment un même nombre de molécules*, et que, par conséquent, *les poids de ces molécules sont entre eux comme les densités de ces gaz et de ces vapeurs.*

La densité de vapeur d'un corps, déterminée par rapport à celle de l'hydrogène prise comme unité, exprime donc combien de fois la molécule du corps pèse plus que la molécule de l'hydrogène. Mais comme la molécule de l'hydrogène, ainsi que celle d'un grand nombre de corps simples, est formée de deux atomes[1], et comme l'on rapporte toujours les poids moléculaires des différents corps au poids de l'atome d'hydrogène pris comme unité, on voit que pour obtenir le poids moléculaire d'un corps il faudra multiplier par 2 sa densité de vapeur prise par rapport à la densité de l'hydrogène. La molécule des corps composés étant toujours formée par l'union de deux ou plusieurs atomes de nature *différente*, les poids moléculaires seuls leur sont applicables. Mais il n'en est pas de même pour les corps simples dont la molécule est formée d'atomes *identiques* et pour lesquels il y a lieu de déterminer tout à la fois le poids moléculaire et le poids atomique. Ces deux poids dans certains cas, peuvent se confondre l'un avec l'autre, lorsque la molécule ne contient qu'un seul atome.

La molécule d'un corps simple étant formée de plusieurs atomes identiques, le poids atomique de ce corps peut donc être exprimé par le quotient de la division de son poids moléculaire par le nombre d'atomes que renferme sa molécule. Mais le nombre d'atomes que renferme la molécule d'un corps simple étant, à priori, inconnu, la détermination du poids atomique d'un corps simple est basée sur ce principe que les atomes représentent la

[1] Si l'on combine 1 volume ou 1 molécule d'hydrogène avec 1 volume ou 1 molécule de chlore, on obtient 2 volumes ou 2 molécules d'acide chlorhydrique. Or chaque molécule renfermant un même nombre d'atomes, chaque molécule d'acide chlorhydrique renfermera une demi-molécule ou un atome d'hydrogène. La molécule d'hydrogène est donc dédoublable en deux atomes.

plus petite quantité d'un corps pouvant entrer en combinaison. Or, connaissant le poids moléculaire du corps à l'état de liberté et les poids moléculaires de la plupart de ses combinaisons ainsi que les proportions en poids de ce corps contenues dans la molécule de chacun de ses composés, on prendra, comme poids atomique, le nombre le plus grand qui divise exactement les poids de ce corps contenus tant dans sa molécule libre que dans celle de ses divers composés.

Ce procédé de détermination des poids atomiques n'est applicable qu'aux corps susceptibles d'être réduits en vapeur. Pour les corps non volatils on peut avoir recours à la méthode de Dulong et Petit basée sur ce principe que *le produit de la chaleur spécifique d'un corps par son poids atomique est constant et sensiblement égale à* 6,66. En effet, soit c la chaleur spécifique d'un corps, x son poids atomique, on aura :

$$c.\ x = 6{,}66$$

d'où, pour son poids atomique :

$$x = \frac{6{,}66}{c}$$

Atomicité ou valence des atomes. — On appelle *atomicité* ou *valence* d'un atome la propriété qu'il possède de pouvoir s'unir à un nombre plus ou moins grand d'atomes d'hydrogène ou d'un autre élément de même atomicité, d'où les dénominations d'atomes *monatomiques, diatomiques, triatomiques,* etc., ou *monovalents, divalents, trivalents,* etc...

Ainsi :

Le chlore, ne pouvant s'unir qu'à un seul atome d'hydrogène, est monatomique.

L'oxygène, pouvant s'unir à deux atomes d'hydrogène, est diatomique.

L'azote, pouvant s'unir à trois atomes d'hydrogène, est triatomique.

Le carbone, pouvant s'unir à quatre atomes d'hydrogène, est tétratomique.

L'atomicité des éléments n'a cependant rien d'absolu et est variable pour un certain nombre d'entre eux. Tels sont, par exemple,

l'azote, le phosphore qui, capables de s'unir à trois ou cinq atomes d'un élément monatomique sont tantôt triatomiques, tantôt pentatomiques.

L'atomicité n'est donc pas une propriété absolue des atomes, mais une propriété relative et variable avec l'espèce de corps avec lequel l'atome se combine et les conditions suivant lesquelles s'effectue la combinaison.

Notation et formules chimiques. — Les noms des corps simples sont représentés en chimie par la première ou les deux premières lettres de leur nom et ces *symboles* représentent en même temps leur poids atomique par rapport à celui de l'hydrogène pris comme unité.

Ainsi :

Au symbole	H	correspond	1	atome	d'hydrogène	pesant	1
—	O	—	1	—	d'oxygène	—	16
—	C	—	1	—	de carbone	—	12
—	Zn	—	1	—	de zinc	—	65

Pour représenter un corps composé, il suffira donc d'écrire les uns à côté des autres les symboles des divers corps simples qui le constituent en leur donnant pour exposant le nombre d'atomes de chacun d'eux entrant dans la combinaison.

Ainsi l'eau, formée de 2 atomes d'hydrogène et 1 atome d'oxygène aura pour formule : H^2O.

De ces formules il est facile d'en déduire le poids moléculaire et la composition centésimale du composé.

Soit, par exemple, l'acide azotique dont la formule est AzO^3H.

Son poids moléculaire sera égal

Au poids de	1	atome	d'azote ou	14
—	3	—	d'oxygène ou $3 \times 16 =$	48
—	1	—	d'hydrogène ou	1
			Soit	63

Sachant maintenant que 63 en poids d'acide azotique renferment 14 d'azote, 48 d'oxygène et 1 d'hydrogène, une simple règle de proportion fournira la composition centésimale de ce composé.

NOMENCLATURE

Composés binaires. — *Composés binaires ne renfermant ni hydrogène ni oxygène.* — On donne au corps électro-négatif la terminaison *ure* et on le fait suivre du nom du corps électro-positif. Suivant le nombre d'atomes du corps électro-négatif entrant dans la combinaison, on fait précéder son nom de préfixes *mono*, *bi*, *sesqui*, *tri*, etc... ou *per* pour le composé qui en renferme la plus forte proportion.

Tels sont :

CaS	ou	monosulfure de calcium.
CaS^2		bisulfure de calcium.
Fe^2S^3		sesquisulfure de fer.
$AuCl^3$		trichlorure d'or.
Fe^2C^6		perchlorure de fer.

Quelquefois encore on termine le nom du corps électro-positif par les suffixes *eux* ou *ique;* la terminaison *eux* s'appliquant toujours au composé qui en renferme le plus.

Tels sont:

Cu^2Cl^2 chlorure cuivreux
$CuCl^2$ chlorure cuivrique.

Les composés formés par l'union de deux métaux portent le nom d'*alliages.*

Lorsque l'un des métaux est le mercure la combinaison prend le nom d'*amalgame.*

Composés binaires renfermant de l'hydrogène. — Ils possèdent des propriétés acides et l'on fait suivre le nom de l'élément électro-négatif de la terminaison hydrique.

Tels sont :

HCl acide chlorhydrique
H^2S acide sulfhydrique.

Composés binaires renfermant de l'oxygène. — Ces composés appartiennent à deux classes distinctes :

Ceux qui, en réagissant sur l'eau, donnent naissance à un acide ; on les nomme *anhydrides* et l'on fait suivre ce mot du nom de l'acide auquel ils peuvent donner naissance.

Tels sont :

L'anhydride phosphoreux Ph^2O^3
L'anhydride phosphorique Ph^2O^5

Ceux qui, en réagissant sur l'eau, ne donnent pas d'acides ; on les nomme *oxydes* et l'on fait suivre ce mot du nom de l'élément combiné à l'oxygène qu'on termine par les suffixes *ique* ou *eux*, la terminaison *ique* indiquant toujours le composé le plus riche en oxygène.

Tels sont :

L'oxyde cuivrique CuO
L'oxyde cuivreux Cu^2O

Composés ternaires. — *Composés ternaires oxygénés renfermant de l'hydrogène — Acides.* — On fait suivre le nom de l'élément uni à l'oxygène de la terminaison *ique* ou de la terminaison *eux;* la terminaison *ique* indiquant l'acide le plus oxygéné. S'il existe un acide moins oxygéné que celui dont le nom est terminé en *eux*, on fait précéder son nom de la préfixe *hypo* et de même s'il existe un acide renfermant une proportion d'oxygène intermédiaire entre l'acide dont le nom est terminé en *eux* et celui dont le nom est terminé en *ique*, on fait encore précéder le nom de ce dernier de la même préfixe *hypo*.

Tels sont :

L'acide hypophosphoreux PhO^2H^3
— phosphoreux PhO^3H^3
— hypophosphorique $Ph^2O^6H^4$
— phosphorique PhO^4H^3

Composés ternaires non oxygénés renfermant de l'hydrogène. — Ce sont des acides comme les précédents dont l'oxygène a été remplacé par du soufre, du sélénium ou du tellure. On les dénomme de même en faisant précéder leur nom des préfixes *sulfo*, *sélénio*, *telluro*.

Tel est :

L'acide sulfophosphorique PhS^4H^3

Combinaisons ternaires oxygénées ne renfermant pas d'hydrogène. — *Sels.* — On les dénomme comme les acides oxygénés dont on remplace la terminaison *ique* par *ate* et la terminaison *eux* par *ite* et faisant suivre le nom ainsi formé de celui de l'élément électro-positif substitué à l'hydrogène.

Tels sont :

Le sulfate de potassium SO^4K^2
L'azotate d'argent AzO^3Ag

Si l'élément électro-positif entre dans la composition du sel en diverses proportions, on terminera son nom par *ique* ou *eux*, la terminaison *ique* indiquant la combinaison dans laquelle l'élément électro-positif entre en plus forte proportion.

Tels sont :

Le sulfate cuivreux SO^4Cu^2
Le sulfate cuivrique SO^4Cu

CLASSIFICATION

La classification la plus rationnelle à appliquer aux corps simples serait de les ranger en plusieurs familles, suivant leur atomicité ; mais, se conformant à un ancien usage, on conserve encore généralement aujourd'hui la classification de Berzélius par laquelle tous les corps simples sont divisés en deux grandes classes, les *métalloïdes* et les *métaux*, chacune de ces classes pouvant ensuite être divisée en plusieurs familles suivant l'ordre croissant des atomicités des corps qu'elles renferment.

Métalloïdes.

			Équivalents.	Poids atomiques.
Monatomiques.	Hydrogène. . . .	H	1	1
	Fluor.	Fl	19	19
	Chlore.	Cl	35,5	35,5
	Brome.	Br	79,76	79,76
	Iode.	I	126,56	126,56

			Équivalents	Poids atomiques
Diatomiques.	Oxygène	O	8	16
	Soufre	S	16	32
	Sélénium	Se	39,5	79
	Tellure	Te	64	128
Triatomique.	Bore	Bo	11	11
Tétratomiques.	Carbone	C	6	12
	Silicium	Si	14	28
Pentatomiques.	Azote	Az	14	14
	Phosphore	Ph	31	31
	Arsenic	As	75	75
	Uranium	U	120	120
	Antimoine	Sb	120	120
	Tantale	Ta		182
	Bismuth	Bi	210	210

Métaux.

Monatomiques.	Potassium	K	39	39
	Sodium	Na	23	23
	Lithium	Li	7	7
	Argent	Ag	108	108
	Rubidium	Rb	85,4	85,4
	Cesium	Cs	132,6	132,6
Diatomiques.	Calcium	Ca	20	40
	Baryum	Ba	68.5	137
	Strontium	Sr	43,75	87,5
	Magnesium	Mg	12	24
	Zinc	Zn	32,75	65,5
	Cadmium	Cd	56	112
	Cuivre	Cu	31,5	63
	Mercure	Hg	100	200
	Cerium	Ce	70,5	141
	Lanthane	La	67,5	135
	Didyme	Di	72	144
Triatomiques.	Etain	Sn	59	118
	Or	Au	196,6	196,6
	Vanadium	V	51,3	51,3
	Thallium	Tl	204	204

			Équivalents.	Poids atomiques.
Tétratomiques.	Aluminium . . .	Al	13,75	27,5
	Gallium.	Ga	35	70
	Chrome.	Cr	26,2	52,4
	Manganèse . . .	Mn	27,5	55
	Fer	Fe	28	56
	Cobalt	Co	29,5	59
	Nickel.	Ni	29,5	59
	Plomb.	Pb	103.5	207
	Platine	Pt	98,35	196,7
	Palladium. . . .	Pd	53,25	106,5
	Glucinium. . .	Gl	4,62	9,25
	Tantale	Ta	91	182
	Zirconium. . . .	Zr	45	90
Hexatomiques.	Molybdène. . . .	Mo	48	96
	Rhodium	Rh	52	104
	Rhutenium . . .	Ru	52	104
	Tungstène. . . .	W	92	184
	Iridium	Ir	98,6	197,2
	Osmium.	Os	100	200

MÉTALLOÏDES

Les métalloïdes sont toujours électro-négatifs dans leurs combinaisons avec les métaux. Plusieurs sont gazeux et ceux qui sont solides ne possèdent pas en général d'éclat métallique.

Ils sont mauvais conducteurs de la chaleur et de l'électricité et forment avec l'oxygène des anhydrides que l'eau transforme en corps doués de propriétés acides.

MÉTALLOÏDES MONATOMIQUES

HYDROGÈNE — H

Etat naturel. — L'hydrogène est très répandu dans la nature, comme partie constituante de l'eau et des matières organiques. A l'état de liberté, il se rencontre dans quelques émanations volcaniques.

Propriétés. — Gaz incolore, inodore, insipide, conducteur de la chaleur et de l'électricité, presque insoluble dans l'eau et l'alcool, très réfringent, environ six fois plus que l'air.

Sa densité = 0,06926 ; poids du litre = $0^{gr},0895$. Il se liquéfie à — 140°, sous une pression de 650 atmosphères, et peut être solidifié par l'abaissement de température produit par sa détente lors de l'ouverture du tube qui le renferme, il est alors d'un bleu d'acier et d'aspect métallique.

En raison de sa faible densité, son pouvoir de diffusion est considérable, il traverse facilement non seulement les corps poreux, mais encore les parois métalliques (or, platine, fer), ainsi que les substances colloïdales, comme le caoutchouc.

Les métaux, et particulièrement le platine et le palladium,

l'absorbent en formant avec lui une sorte d'alliage. Un volume d'éponge de palladium peut en absorber jusqu'à 600 volumes, et ne le laisse dégager, même dans le vide, qu'à la température de 100°. Il brûle à l'air avec une flamme pâle en produisant de l'eau. Sa température de combustion dans l'oxygène est d'environ 2500°. Il se combine directement au chlore sous l'influence de la lumière ; au soufre, à l'iode, au sélénium à une température d'au moins 400° et déplace au rouge un certain nombre de métaux de leurs combinaisons avec l'oxygène, le soufre, le chlore. Occlus par le platine ou le palladium, il possède des affinités chimiques plus énergiques et peut agir comme réducteur. Il en est de même lorsqu'il est à l'état naissant.

Préparation. — On l'obtient :

a.— Par décomposition de l'eau, à froid, par les métaux alcalins (potassium ou sodium) ou plus facilement par leurs amalgames.

$$Na^2 + H^2O = 2\ NaOH + H^2$$

Cette réaction est souvent utilisée comme action hydrogénante.

b. — Par décompositon des acides sulfurique ou chlorhydrique étendus par le zinc ou le fer.

$$SO^4H^2 + Fe = SO^4Fe + H^2$$
$$2HCl + Zn = ZnCl^2 + H^2$$

Appareil Deville. — L'un des flacons renferme de la grenaille de zinc disposée au-dessus d'une couche de fragments de porcelaine ou de coke ; l'autre contient de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau. En ouvrant le robinet de dégagement du gaz, l'acide arrive en contact avec le zinc et l'hydrogène se dégage. Pour arrêter le dégagement, il suffit de fermer le robinet, le liquide acide est refoulé dans l'autre flacon et l'attaque s'arrête, mais l'appareil est toujours prêt à fonctionner.

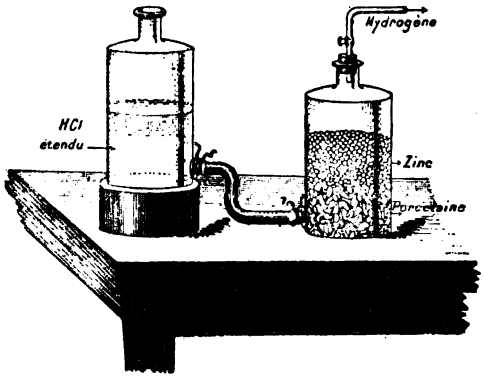


Fig. 1.

L'hydrogène préparé par l'action des acides sur le zinc ou le fer du commerce est impur, il renferme de l'hydrogène arsenié, sulfuré, phosphoré et quelquefois des carbures d'hydrogène, on peut le purifier en lui faisant traverser deux flacons laveurs renfermant l'un une solution de bichromate de potassium acidulée d'acide sulfurique, l'autre de la lessive de soude caustique.

Préparation industrielle. — *Appareil Tissandier.* — Un gros tube en grès de 5 à 6 mètres de hauteur est rempli de tournure de fer. De l'acide sulfurique étendu de trois fois son volume d'eau y est introduit par la partie inférieure, le traverse de bas en haut et s'écoule, épuisé et transformé en sulfate de fer, par le siphon de trop-plein.

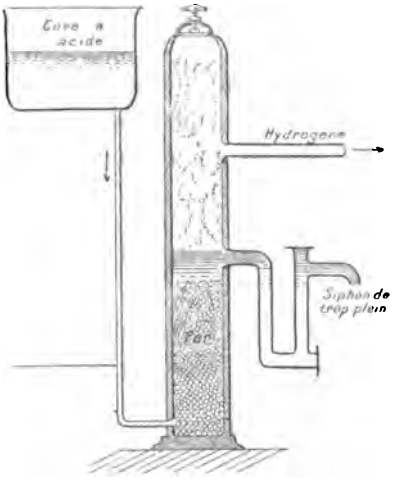


Fig. 2.

On règle le dégagement du gaz en laissant arriver l'acide en plus ou moins grande quantité dans l'appareil. L'opération terminée, on fait passer sur le fer de l'eau tiède pour dissoudre le sulfate de fer qui pourrait y cristalliser.

Procédé de MM. Hembert et Henry. — De la vapeur d'eau surchauffée est projetée en jets très déliés sur du coke incandescent placé dans une cornue chauffée au rouge.

$$H^2O + C = H^2 + CO$$

L'hydrogène et l'oxyde de carbone produits sont alors envoyés en même temps que de la vapeur d'eau, surchauffée à son point de dissociation, dans une seconde cornue chauffée au rouge et contenant des corps réfractaires. La vapeur d'eau, en présence de l'oxyde de carbone, donne de l'acide carbonique qu'on peut plus tard absorber et l'hydrogène, mis en liberté, s'ajoute à celui qui a pris naissance dans la première cornue.

$$H^2O + CO = H^2 + CO^2$$

Une tonne de coke peut ainsi fournir 3,200 mètres cubes de gaz hydrogène dont le prix de revient est d'environ 0 fr. 015 le mètre cube.

Applications. — Gonflement des aérostats. Production de hautes températures par sa combustion en présence d'oxygène dans les chalumeaux oxhydriques principalement employés pour la fusion du platine.

FLUOR — Fl

Etat naturel. — Le fluor se rencontre dans la nature à l'état de fluorure de calcium (spath-fluor). Un grand nombre de minéraux ainsi que les phosphates naturels en renferment de petites quantités.

Propriétés. — Gaz doué de propriétés chimiques très énergiques. Il décompose l'eau avec production d'ozone, détermine l'inflammation du phosphore, du silicium et déplace le chlore du chlorure de potassium (Moissan).

Préparation. — On l'obtient par électrolyse de l'acide fluorhydrique anhydre refroidi à — 50°, au moyen d'une pile de 50 éléments Bunsen (Moissan).

COMBINAISON DU FLUOR AVEC L'HYDROGÈNE

ACIDE FLUORHYDRIQUE — HFl

Propriétés. — Liquide incolore, mobile, fumant à l'air. $D_{12} = 0,987$. Il bout à 19°,4. Il est très avide d'eau.

L'acide ordinaire le plus concentré bout entre + 15° et + 30°, sa densité = 1,06. Lorsqu'on distille de l'acide très concentré ou étendu d'eau, il perd de l'acide ou de l'eau et le résidu renferme une quantité constante de 36 à 38 p. 100 d'acide réel.

Il attaque le verre, la silice ou les silicates avec formation de fluorure de silicium et d'acide hydrofluosilicique. Il est sans action sur les métalloïdes, à l'exception du bore et du silicium. Il attaque tous les métaux à l'exception de l'or, du platine et de

l'argent. Il dissout un grand nombre d'oxysels en donnant naissance à des fluosels dans lesquels l'oxygène de l'oxysel est remplacé par du fluor.

Il carbonise la plupart des matières organiques, mais est sans action sur la paraffine et la gutta-percha. Il attaque la peau très violemment et y détermine des ulcères.

Préparation. — On l'obtient :

Par l'action de l'acide sulfurique sur le fluorure de calcium.

$$CaFl^2 + SO^4H^2 = SO^4Ca + 2HFl$$

L'opération se fait dans un appareil en plomb ou en platine. On introduit dans la cornue 1 p. de spath-fluor et 3 p. d'acide sulfurique. On mélange avec une spatule de bois. Il se produit en

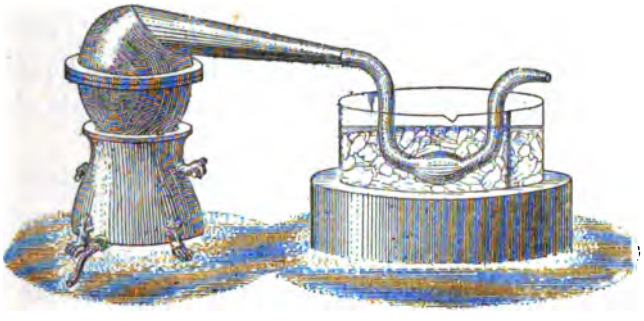


Fig. 3.

général un dégagement de fluorure de silicium dû à la silice que renfermait le fluorure de calcium. Au bout de quelques heures, on adapte le chapiteau et le récipient et on chauffe peu à peu jusqu'à 300°. L'acide fluorhydrique se condense dans le récipient qu'on refroidit avec de la glace. Pour le conserver on le transvase dans des flacons en gutta-percha ou en argent.

Pour l'avoir pur, il est préférable de décomposer par la chaleur, dans une cornue en platine, le fluorhydrate de fluorure de potassium bien desséché.

Applications. — Il est employé pour la gravure sur verre. Avec l'acide fluorhydrique gazeux on obtient une gravure opaque et avec l'acide fluorhydrique liquide une gravure transparente.

En faisant usage d'une solution de fluorure d'ammonium additionnée d'acide chlorhydrique, on obtient, par simple immersion, une gravure opaque.

CHLORE — Cl

Etat naturel. — Le chlore est très répandu dans la nature, principalement à l'état de chlorures de sodium, de potassium, de magnésium. On le rencontre aussi à l'état d'acide chlorhydrique dans l'eau de certaines rivières qui prennent leur source dans les régions volcaniques.

Propriétés. — Gaz jaune verdâtre, d'odeur suffocante, liquéfiable à — 33°6 à la pression ordinaire et à + 15° sous une pression de 3 atmosphères.

Sa densité à 0° = 2,45 ; poids du litre = 3 gr. 17 ; vers 12°, un litre d'eau en dissout environ 3 litres en donnant un liquide jaune verdâtre ; vers 0°, il se forme des cristaux d'hydrate de chlore $Cl^2 + 10H^2O$.

Il se combine directement, avec dégagement de chaleur et quelquefois de lumière, avec le soufre, l'arsenic, le phosphore, le bore, le sélénium, le tellure, ainsi qu'avec tous les métaux. Dans l'obscurité il ne réagit pas sur l'hydrogène ; à la lumière diffuse, la combinaison a lieu peu à peu avec production d'acide chlorhydrique et instantanément et avec explosion sous l'influence de la lumière solaire, de la lumière électrique ou de la lumière au magnésium.

Il décompose l'hydrogène sulfuré

$$H^2S + Cl^2 = 2HCl + S$$

Au rouge il décompose l'eau

$$H^2O + Cl^2 = 2HCl + O$$

A la température ordinaire et sous l'influence de la lumière cette même décomposition a lieu.

En présence des corps oxydables, il agit comme oxydant

$$2Cl + SO^2 + 2H^2O = SO^4H^2 + 2HCl$$

Il réagit sur un grand nombre de composés organiques, surtout

sous l'influence de la lumière, en donnant des produits d'addition ou de substitution.

Préparation. — On l'obtient :

a. — Par l'action de l'acide chlorhydrique sur le peroxyde de manganèse grossièrement concassé.

$$MnO^2 + 4HCl = MnCl^2 + 2H^2O + Cl^2$$

Tout l'appareil doit être monté avec des bouchons de caoutchouc ; la tourie est chauffée au bain de sable. Le gaz, lavé à l'eau, est recueilli dans des flacons par déplacement d'air ou sur de l'eau salée. Le peroxyde de manganèse renfermant en général des carbonates, le gaz qui se dégage est mélangé d'acide carbonique. Pour l'obtenir pur, il faut faire usage de peroxyde de manganèse lavé à l'eau acidulée d'acide chlorhydrique.

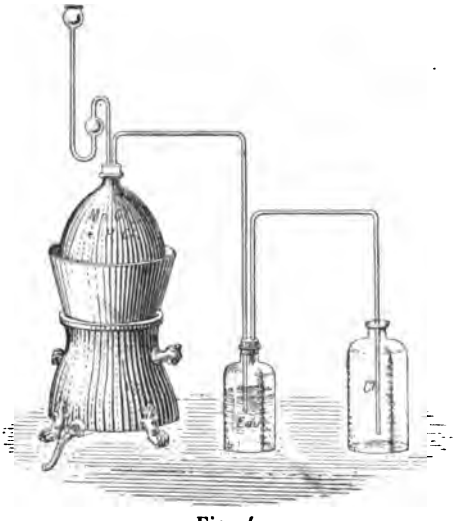


Fig. 4.

Pour préparer l'eau de chlore, on fait passer le gaz dans des flacons remplis d'eau. L'eau de chlore doit être conservée dans l'obscurité afin d'éviter sa transformation partielle en acide chlorhydrique.

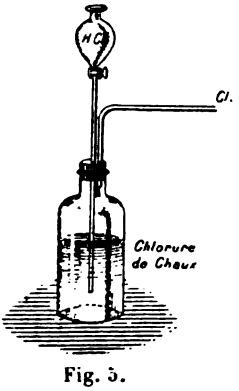


Fig. 5.

Un kilogramme de manganèse titrant 100° fournit 816 grammes ou 258 litres de gaz chlore.

b. — Par l'action à froid de l'acide chlorhydrique étendu de un tiers d'eau sur une solution concentrée de chlorure de chaux.

$$Ca(ClO)^2 + 4HCl = CaCl^2 + 2H^2O + 2Cl^2$$

On règle le dégagement du chlore en laissant arriver l'acide en plus ou moins grande quantité dans l'appareil.

c. — Par l'action de l'acide chlorhydrique sur le bichromate de potassium ou le chlorate de potassium :

$$(CrO^3)^2K^2O + 14HCl = 2KCl + 7H^2O + Cr^2Cl^6 + 3Cl^2$$
$$ClO^3K + 6HCl = KCl + 3H^2O + 3Cl^2$$

Ces réactions sont utilisées comme action oxydante ou comme source de chlore naissant.

Fabrication. — Le chlore, dans l'industrie, est surtout employé sous forme de chlorure de chaux dont les propriétés, au point de vue de ses applications, sont les mêmes que celles du chlore gazeux.

Fabrication du chlore. — *Au moyen du manganèse naturel.* — L'appareil est construit en dalles de grès des Vosges cimentées à l'aide d'un mélange de bitume et d'argile.

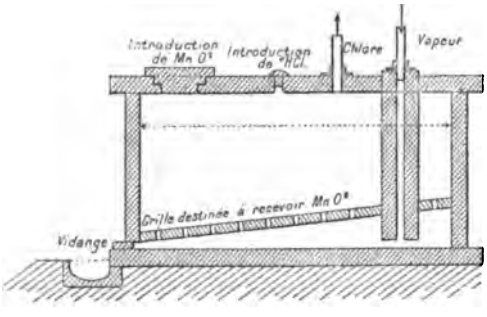


Fig. 6.

Chaque appareil reçoit environ 500 kil. de manganèse en morceaux. Le chlore se dégage d'abord à froid, puis. au bout de huit à douze heures, on envoie, au moyen d'un tube en grès, de la vapeur au-dessous du double fond de façon à élever peu à peu la température jusqu'à 80 ou 90°. L'opération terminée, on fait écouler au dehors le chlorure de manganèse.

Procédé Weldon. — Dans ce procédé le manganèse est régénéré et peut ainsi servir indéfiniment à décomposer de l'acide chlorhydrique.

Le chlorure de manganèse, provenant des appareils à chlore, est saturé dans un bassin spécial par de la craie, puis envoyé, au

moyen de pompes, dans un bassin de dépôt où le sulfate de calcium et l'oxyde de fer provenant des impuretés de l'acide chlo-

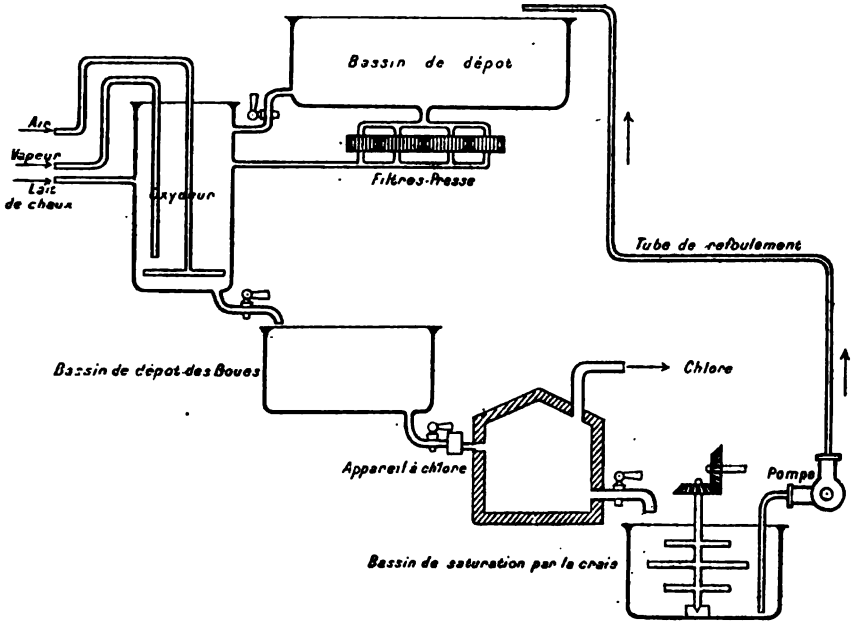


Fig. 7.

rhydrique ainsi que la silice et l'excès de craie employée se déposent. Le liquide clair est alors introduit dans un grand cylindre ou *oxydeur* et le résidu est soumis à l'action de filtres-presses. Le liquide ainsi obtenu, constitué par une solution neutre de chlorure de manganèse, est chauffé à 60° par un courant de vapeur, puis additionné de lait de chaux qui précipite le manganèse à l'état d'oxyde manganeux.

$$MnCl^2 + CaO = MnO + CaCl^2$$

En même temps on insuffle dans la masse un violent courant d'air qui transforme l'oxyde manganeux en sesquioxyde de manganèse Mn^2O^3 ou $MnO.MnO^2$ qui, en présence de chaux en excès, donne du manganite de chaux $CaO.MnO^2$ et l'oxyde manganeux mis en liberté est à son tour oxydé. Mais comme ce manganite neutre exigerait pour sa décomposition une quantité trop considérable d'acide chlorhydrique, il importe de le trans-

former aussi complètement que possible en manganite acide $(MnO^2)^2 CaO,H^2O$.

A cet effet, on fait écouler le lait de chaux à 25° B. d'une façon continue pendant l'insufflation et l'on observe avec soin le moment précis où tout le manganèse est précipité. Il suffit pour cela de filtrer une portion de la liqueur et d'ajouter au liquide filtré un peu d'une solution de chlorure de chaux, qui, si le liquide renfermait encore du manganèse, y déterminerait une coloration brune. Arrivé à ce point on ajoute de nouveau 40 à 60 p. 100 de la quantité de lait de chaux employée et l'on continue l'insufflation d'air. Le précipité, d'abord rose, devient brun foncé en s'oxydant. Il renferme alors du manganite neutre de chaux qu'on transforme en manganite acide par une nouvelle addition de chlorure de manganèse :

$$2MnO^2CaO + MnCl^2 + H^2O = (MnO^2)^2 CaOH^2O + CaCl^2 + MnO$$

On détermine l'oxydation de l'oxyde manganeux qui a pris naissance en maintenant l'insufflation de l'air pendant encore une ou deux heures, puis on laisse poser. On décante la solution claire de chlorure de calcium, et la boue de manganèse régénéré, renfermant environ 8 p. 100 de MnO^2, est envoyée dans un bassin spécial pour être utilisée pour la fabrication du chlore.

100 kilogr. de chlorure de manganèse exigent 60 à 70 kilogr. de chaux pour leur transformation et donnent 60 à 65 kilogrammes de MnO^2 régénéré. La perte est d'environ 7 à 8 p. 100 du manganèse supposé pur mis en œuvre.

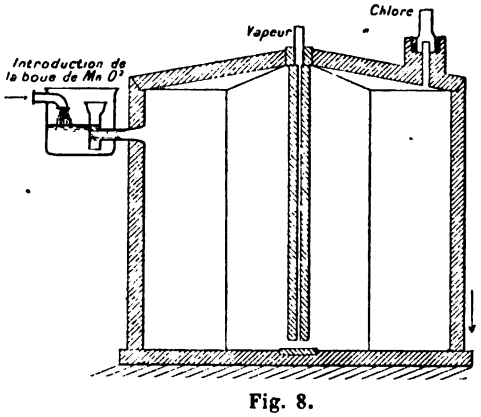


Fig. 8.

Les appareils de fabrication du chlore par l'emploi des boues de manganèse sont construits en dalles de pierre siliceuse ou de lave réunies par des joints en caoutchouc. On y introduit d'abord l'acide chlorhydrique sur une hauteur de 60 centimètres puis on

y fait écouler lentement la boue de manganèse de façon à obtenir un dégagement régulier de chlore qu'on active vers la fin en chauffant vers 80°. L'opération terminée, la liqueur est jaune clair, elle renferme du chlorure de manganèse et est traitée comme précédemment.

Procédé Weldon et Pechiney. — Ce procédé est basé sur la décomposition par la chaleur de l'oxychlorure de magnésium obtenu par l'action de la magnésie sur le chlorure de magnésium.

Le chlorure de magnésium est préparé en dissolvant dans de l'acide chlorhydrique la magnésie provenant d'une opération précédente.

La solution clarifiée est évaporée jusqu'à ce qu'elle ne renferme plus que 6 molécules d'eau, puis mélangée avec de la magnésie dans la proportion d'environ 1 partie de magnésie MgO pour deux parties de chlorure de magnésium $MgCl^2$. Le mélange se fait dans un grand vase en tôle, mobile au tour d'un axe central et muni d'agitateurs. La masse s'échauffe et, au bout de vingt minutes, l'opération est terminée. L'oxychlorure de magnésium formé se présente sous forme de morceaux de grosseur variable. Pour le déssécher on l'introduit sur des plateaux disposés dans des wagonnets qu'on fait circuler dans un carneau en sens contraire d'un courant d'air chaud. Aux deux extrémités du carneau se trouvent des écluses permettant de faire entrer et sortir les wagonnets sans donner accès à l'air dans l'appareil.

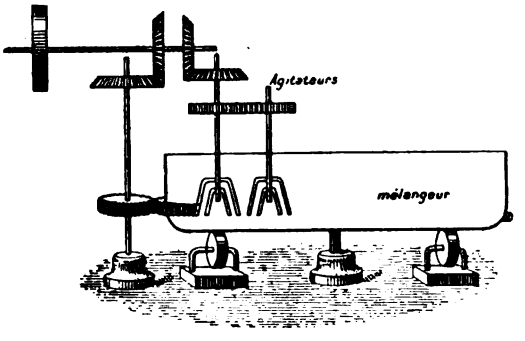


Fig. 9.

L'oxychlorure sec est ensuite soumis à la décomposition. On se sert à cet effet d'une série de quatre chambres en maçonnerie, hautes et étroites, communiquant par leur partie supérieure avec une chambre dite de combustion munie d'une ouverture dans

aquelle vient s'engager un brûleur mobile monté sur roues. Ce brûleur est formé d'un tuyau en fonte muni de deux cloisons verticales, disposé verticalement dans une enceinte en tôle enduite d'un revêtement réfractaire. Le compartiment du milieu donne passage aux gaz combustibles provenant d'un gazogène et les deux compartiments latéraux à l'air nécessaire à la combustion. Les gaz, en arrivant dans la chambre de combustion, s'enflamment et les produits de la combustion, après avoir traversé les quatre chambres, s'échappent par des orifices pratiqués à leur partie inférieure et vont se rendre dans le carneau de la cheminée après avoir circulé autour des tubes du brûleur.

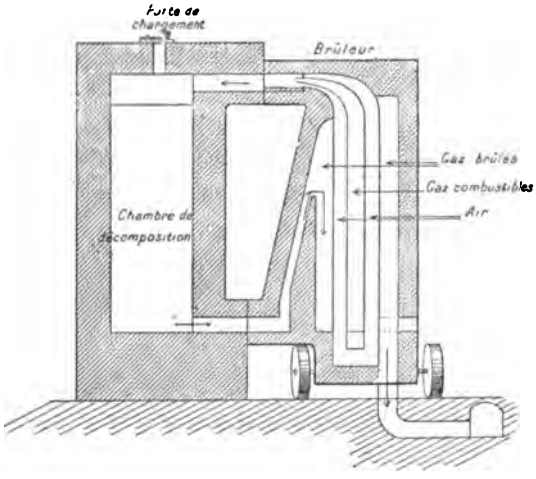


Fig. 10.

Les chambres de combustion étant portées au rouge vif, on ferme la valve d'entrée des gaz combustibles, on éloigne le brûleur, on ferme en même temps les orifices d'entrée et de sortie des gaz des chambres, puis, par une ouverture pratiquée à leur partie supérieure, on y fait tomber l'oxychlorure qui, sous l'influence de la chaleur rayonnée par les murs des chambres, se décompose. L'air nécessaire à sa décomposition pénètre par de petites ouvertures ménagées à travers la porte de chargement et les gaz et vapeurs chargés de chlore et d'acide chlorhydrique s'échappent par un orifice pratiqué à la partie inférieure des chambres.

L'opération terminée, le résidu, formé d'un mélange de magnésie et d'oxychlorure de magnésium non décomposé, est évacué par le carneau d'échappement des gaz combustibles et est utilisé pour l'opération suivante.

Quant aux gaz chargés de chlore et d'acide chlorhydrique, ils vont se rendre par un tube dans une tour en pierre à l'intérieur

de laquelle sont disposés de nombreux tubes en verre dans lesquels circule de l'eau froide. L'acide chlorhydrique et la vapeur d'eau se condensent à leur surface et les gaz, après avoir encore traversé une série de bonbonnes, puis une tour de lavage et ne refermant plus alors que de l'air et du chlore, sont aspirés au moyen de cloches en plomb. Ces cloches plongent dans une solution de chlorure de calcium, elles sont animées d'un mouvement alternatif de bas en haut, et refoulent le gaz dans les appareils de fabrication du chlorure de chaux.

Procédé Deacon. — Ce procédé consiste à faire passer un mélange d'air et de gaz acide chlorhydrique, tel qu'il sort des fours à sulfate de soude, sur des boules d'argile imbibées de sulfate de cuivre et chauffés à une température d'environ 400°.

En vertu de réactions mal connues, l'acide chlorhydrique est décomposé et l'on obtient un mélange de chlore, de vapeur d'eau, d'oxygène, d'azote et d'acide chlorhydrique non décomposé. L'acide chlorhydrique et l'eau sont condensés dans des tours à coke et le chlore, mélangé d'air, se dégage. Dans les premiers temps de marche de l'appareil, la décomposition de l'acide chlorhydrique se fait très complètement et le rendement en chlore est élevé, mais bientôt la quantité d'acide chlorhydrique non décomposé augmente rapidement ce qui a fait abandonner le procédé dans presque toutes les usines qui d'abord l'avaient adopté.

Fabrication du chlorure de chaux. — Le chlorure de chaux s'obtient par l'action directe du gaz chlore sur de la chaux éteinte en poudre.

Le chlore, au sortir des appareils de production, traverse un long tube en poterie, exposé à l'air, où il se refroidit, puis arrive dans les chambres qui contiennent la chaux. Ces chambres, autrefois en maçonnerie, sont aujourd'hui en plomb et établies à une certaine distance du sol. Le sol de la chambre également en plomb est recouvert de dalles ou d'asphalte.

Les chambres ont 5 à 10 mètres de largeur sur 20 à 25 mètres de longueur et 2 mètres de hauteur. La chaux éteinte en poudre et blutée y est chargée par une porte latérale à raison d'environ

33 kilogramme par mètre carré. En général plusieurs chambres sont disposées les unes à côté des autres; le chlore les traverse diagonalement, sature d'abord la plus vieille, puis passe dans les autres chambres, au sortir desquelles il doit être complètement absorbé. Quelquefois, pour faciliter l'absorption du chlore et après avoir ouvert la chambre pour en rendre l'air respirable, on retourne à la pelle la couche de chaux. La même opération peut se faire plus commodément au moyen de râteaux intérieurs se manœuvrant du dehors.

L'opération terminée on fait tomber le chlorure de chaux dans des wagonnets par une ouverture de défournement ménagée dans le sol de la chambre.

Pendant la fabrication du chlorure de chaux, il faut éviter toute élévation de température qui entraverait la fixation du chlore sur la chaux : le chlore doit en outre être assez pur et ne contenir ni acide chlorhydrique ni acide carbonique.

100 kilogrammes de chaux éteinte donnent environ 140 à 150 kilogrammes de chlorure de chaux sec d'un titre moyen de 100 degrés chlorométriques, ce qui exprime que 1 kilogramme de ce chlorure possède un pouvoir décolorant équivalent à celui de 100 litres de gaz chlore.

Chlorure de chaux liquide. — On l'obtient en faisant circuler du chlore dans une série d'auges en maçonnerie de 3 à 4 mètres cubes

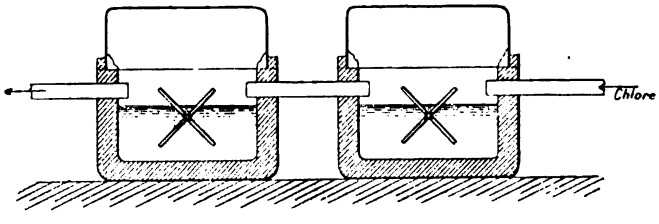


Fig. 11.

de capacité, contenant du lait de chaux, fermées par un couvercle en tôle doublé de plomb, luté à l'argile. Un agitateur renouvelle les surfaces et maintient la chaux en suspension dans le liquide. Le degré 15° obtenu, on fait écouler la masse dans des citernes

où elle s'éclaircit par le repos et le liquide surnageant est livré au commerce.

Propriétés et applications du chlorure de chaux. — Le chlorure de chaux solide est une poudre blanche, d'odeur de chlore, incomplètement soluble dans l'eau, hygroscopique.

A l'air, il absorbe l'humidité en s'échauffant et se décompose alors sous l'influence de l'acide carbonique en dégageant du chlore. A l'état humide, il se décompose avec dégagement d'oxygène et formation de chlorure et de chlorate de calcium.

Par ses propriétés le chlorure de chaux paraît constitué par un mélange d'un chlorohypochlorite de calcium $Ca\left\langle\begin{matrix}OCl\\Cl\end{matrix}\right.$ et d'un hypochlorite de calcium $Ca\left\langle\begin{matrix}OCl\\OH\end{matrix}\right.$. La présence de ces deux composés permet d'expliquer la plupart de ses réactions.

Il est employé comme décolorant et comme désinfectant.

COMBINAISON DU CHLORE AVEC L'HYDROGÈNE

ACIDE CHLORHYDRIQUE — HCl

Propriétés. — Gaz incolore, d'odeur suffocante, liquéfiable à 0° sous une pression de 25 atmosphères. Sa densité à 0° = 1,278 ; poids du litre = 1gr,635.

Il s'hydrate à l'air en répandant des vapeurs blanches. A 0°, l'eau en dissout 500 fois son volume ; cette solution renferme 41,7 d'HCl p. 100, sa densité = 1,212 ou 25°,2 Baumé ; elle est incolore et fume au contact de l'air. Par l'ébullition elle perd du gaz et fournit un hydrate $HCl + 8H^2O$ bouillant à 110° de densité à + 15° = 1,101 et renfermant 20 p. 100 d'acide réel.

La chaleur ou l'étincelle électrique le décomposent, mais en proportion toujours très minime. Par électrolyse de sa solution il se dédouble en chlore et hydrogène.

Il est sans action sur les métalloïdes autres que l'oxygène et le silicium sur lesquels il ne réagit qu'à une haute température. Il

attaque tous les métaux sauf l'or et le platine. Il transforme les oxydes métalliques en chlorures.

$$CaO + 2HCl = CaCl^2 + H^2O$$

Avec les peroxydes et en général tous les composés peroxygénés il dégage du chlore.

$$MnO^2 + 4HCl = MnCl^2 + 2H^2O + Cl^2$$
$$2CrO^3 + 12HCl = Cr^2Cl^6 + 6H^2O + 6Cl.$$

Au rouge il détermine la cristallisation de certains oxydes métalliques.

Il transforme les sulfures en chlorures avec dégagement d'acide sulfhydrique.

$$ZnS + 2HCl = ZnCl^2 + H^2S$$

Si l'acide n'est pas très concentré, la réaction inverse peut avoir lieu.

Préparation. — L'acide chlorhydrique s'obtient :

a. — En ajoutant peu à peu de l'acide sulfurique à du sel marin fondu ou simplement desséché.

$$NaCl + SO^4H^2 = SO^4NaH + HCl$$

On chauffe légèrement.

Le gaz est recueilli sur le mercure ou dans un flacon contenant

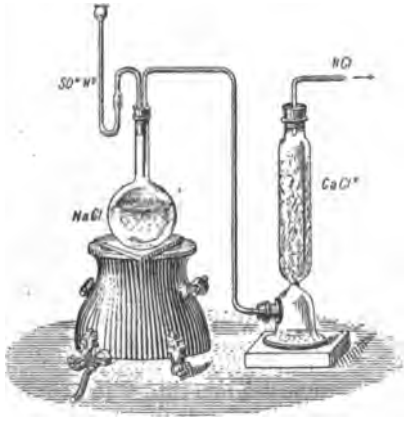


Fig. 12.

de l'eau distillée qui le dissout. Le flacon doit être refroidi par un courant d'eau.

b. — Par l'action de l'acide sulfurique sur la solution d'acide chlorhydrique du commerce. Lorsque la densité de l'acide sulfu-

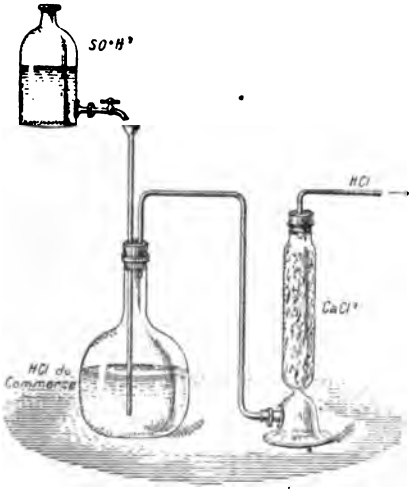


Fig. 13.

rique a atteint 1,566, le dégagement gazeux s'arrête et le liquide ne contient plus que 0,32 p. 100 d'acide chlorhydrique.

Fabrication. — L'acide chlorhydrique s'obtient comme produit secondaire de la fabrication de la soude par le procédé Leblanc. (Voir *Fabrication de la soude.*)

BROME — Br

Etat naturel. — Le brome se rencontre dans l'eau de la mer et les salines du continent à l'état de bromure de potassium, de sodium, de magnésium.

Propriétés. — Liquide rouge foncé. Densité = 2, 99. Il émet à la température ordinaire des vapeurs rutilantes d'odeur suffocante. Il bout à 63° et se solidifie à — 22° en une masse cristalline d'un gris de plomb. L'eau en dissout 3, 6 p. 100 et forme avec lui, à 0°, un hydrate $Br + 5H^2O$.

Il est soluble dans le sulfure de carbone, l'alcool et l'éther, sa solution dans ces deux derniers dissolvants s'altère à la longue et

dégage de l'acide bromhydrique. Ses propriétés chimiques sont semblables à celles du chlore. Il s'unit directement à tous les métaux ainsi qu'avec l'hydrogène, le soufre, l'arsenic, le phosphore. En présence de corps oxydables, il décompose l'eau à la température ordinaire et peut ainsi agir comme oxydant. Il décompose l'hydrogène sulfuré. Avec les composés organiques, il donne des produits d'addition et de susbtitution.

Fabrication. — Le brome s'extrait des eaux mères des marais salants et des eaux mères provenant du traitement des sels de Stassfurt et des cendres de varechs.

Extraction des eaux mères des marais salants. — Ces eaux mères, après avoir servi à la fabrication du sulfate de sodium et des chlorures de potassium et de magnésium et marquant 38° Baumé, sont évaporées dans des chaudières, puis introduites dans un bassin clos en pierre siliceuse où on les traite par du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique à 52° B. On chauffe à la vapeur, le brome se volatilise et est condensé dans un serpentin en plomb ou en grès.

Extraction des eaux mères des sels de Stassfurt. — Les eaux mères provenant du traitement de la carnallite (chlorure double de potassium et de magnésium naturel) sont évaporées avec précaution pour éviter la décomposition par l'eau du bromure de magnésium. En refroidissant, elles laissent déposer du chlorure de magnésium et le liquide surnageant est traité comme précédemment, pour l'extraction du brome, par un mélange de manganèse et d'acide sulfurique.

Extraction des eaux mères des cendres de varechs. — Après en avoir extrait l'iode au moyen du chlore, le liquide ne donnant plus de vapeurs violettes est traité comme précédemment par du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique.

Le brome du commerce renferme assez souvent de l'iode, du chlorure de brome, du bromure de plomb, du bromoforme et divers composés bromés du carbone provenant de l'action du brome sur les matières organiques contenues dans les eaux mères.

On le purifie en le lavant à l'eau puis le distillant. Pour l'ob-

tenir complètement pur, il est préférable de distiller du bromure de potassium pur avec de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse.

Applications. — Fabrication des bromures pour la pharmacie et la photographie et de quelques matières colorantes telles que l'éosine.

COMBINAISON DU BROME AVEC L'HYDROGÈNE

ACIDE BROMHYDRIQUE — HBr

Propriétés. — Gaz incolore liquéfiable à —69°, solidifiable à —73°. Sa densité = 2,71 ; poids du litre = 3gr,63. Il fume à l'air en s'hydratant. Vers 10°, l'eau en dissout environ 600 fois son volume. Sa solution saturée renferme 68,7 p. 100 d'HBr et a pour densité 1,795 à + 15°, elle est incolore et fume à l'air. Par l'ébullition elle perd du gaz et fournit un hydrate HBr + 5 H^2O bouillant à 126° de densité 1,480. L'acide bromhydrique est indécomposable par la chaleur. Le chlore le décompose en donnant de l'acide chlorhydrique et du brome libre qui s'unit au chlore en excès pour former du chlorure de brome. L'iode est sans action sur lui. Il attaque tous les métaux, sauf l'or et le platine.

Préparation. — L'acide bromhydrique s'obtient :

a. — Par l'action du brome sur le phosphore en présence d'eau.

$$3Br + Ph + 3H^2O = 3HBr + PhO^3H^3.$$

Le brome est introduit goutte à goutte dans une éprouvette contenant un mélange de phosphore rouge et de verre concassé humecté d'eau ou d'une solution d'acide bromhydrique. Le gaz, séché sur du bromure de calcium fondu, est recueilli sur le mercure.

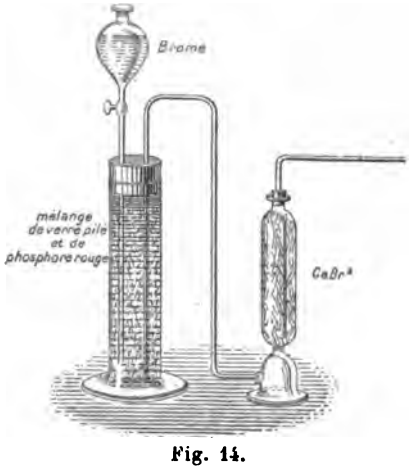


Fig. 14.

Sa solution aqueuse est obtenue en faisant arriver le gaz au moyen d'un tube muni d'un renflement destiné à éviter les absorptions, dans un flacon contenant de l'eau et refroidi par de la glace.

b. — En faisant tomber goutte à goutte du brome sur de la naphtaline ou mieux de la paraffine maintenue à 180° dans un ballon chauffé au bain d'huile. Le gaz qui se dégage est purifié comme précédemment.

IODE — I

Etat naturel. — L'iode se rencontre dans l'eau de la mer, et certaines eaux minérales à l'état d'iodures de sodium, de potassium et de magnésium ; dans le nitrate de sodium du Pérou ; dans certaines plantes et animaux marins et certains phosphates naturels.

Propriétés. — Lames à feuillets cristallins d'un gris de fer. $D_{17} = 4,958$.

Il émet, même à la température ordinaire, des vapeurs violettes d'odeur caractéristique ; il fond à 113°,6 et bout vers 200°. Il est peu soluble dans l'eau et se dissout dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, la benzine, les solutions d'acide iodhydrique et d'iodure de potassium.

Ses propriétés chimiques se rapprochent de celles du chlore et du brome, mais sont moins énergiques. Il se combine directement à tous les métaux ainsi qu'avec le soufre, l'arsenic, le phosphore, le chlore, le brome. Avec l'hydrogène la combinaison n'a lieu qu'en présence de la mousse de platine.

En présence d'eau, il peut agir comme oxydant. Il n'a pas d'action sur l'hydrogène sulfuré sec, mais le décompose en solution aqueuse.

Avec les composés organiques, il donne des produits de substitution, mais en général par voie indirecte.

Il forme avec l'empois d'amidon un composé bleu, l'iodure d'amidon, qui, par la chaleur, se décolore et reprend sa coloration par le refroidissement.

Fabrication. — L'iode s'extrait des eaux mères provenant du lessivage des cendres de varechs, dont on a retiré, par cristallisation, des sulfates, chlorures et carbonates de sodium et de potassium et aussi, en grande quantité, des eaux mères des raffineries de nitrate de sodium.

Extraction des eaux mères des cendres de varechs. — D'après MM. Pellieux et Allary, on augmenterait le rendement en iode en soumettant ces eaux mères à la dialyse.

Dans tous les cas, ces eaux renfermant des sulfures, sulfites et hyposulfites sont d'abord traitées par de l'acide sulfurique ; de l'hydrogène sulfuré et de l'acide sulfureux se dégagent et du soufre se précipite. On fait chauffer, puis on décante le liquide clair.

Dans les *usines françaises*, les eaux mères sont traitées par un courant de chlore qu'il importe de ne pas employer en excès afin d'éviter la formation du chlorure d'iode. L'iode se précipite sous forme d'une boue noire qui, lavée à l'eau et convenablement exprimée, est soumise à la sublimation dans des cornues en grès chauffées au bain de sable.

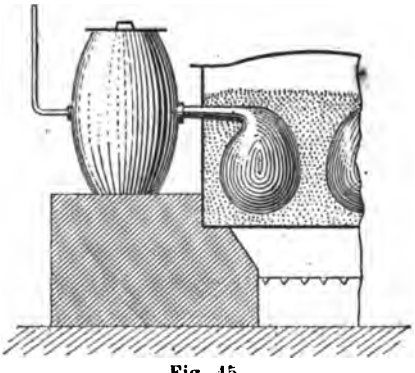


Fig. 15.

Dans les *usines anglaises* les eaux mères sont traitées, dans des cornues en plomb, par un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse.

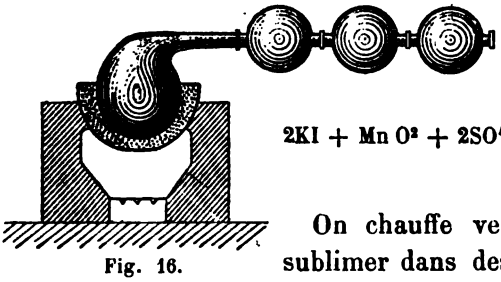


Fig. 16.

$$2KI + MnO^2 + 2SO^4H^2 = SO^4Mn + SO^4K^2 + 2I + 2H^2O$$

On chauffe vers 60° et l'iode vient se sublimer dans des récipients en poterie.

Extraction des eaux mères des raffineries de nitrate de sodium. — L'iode s'y trouve à l'état d'iodate de potassium ou de sodium. On

le précipite par du sulfate de cuivre en présence de bisulfite de sodium qui agit comme réducteur et transforme l'iodure cuivrique en iodure cuivreux insoluble dans l'eau.

$$2SO^4Cu + 2IO^3Na + 7SO^2 + 8H^2O = SO^4Na^2 + 8SO^4H^2 + Cu^2I^2$$

On recueille le précipité, on le lave à l'eau, puis on le décompose par du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique; on le purifie par sublimation.

Applications. — Fabrication des iodures pour la pharmacie et la photographie et préparation de quelques matières colorantes.

COMBINAISON DE L'IODE AVEC L'HYDROGÈNE

ACIDE IODHYDRIQUE — HI

Propriétés. — Gaz incolore, d'odeur piquante, liquéfiable et solidifiable à — 55°. Sa densité = 4,44 ; poids du litre = 5gr,72. Il fume à l'air en s'hydratant. Il est très soluble dans l'eau; sa solution à + 14° renferme 70 p. 100 d' HI ; elle est incolore et a pour densité 2,031. Par la chaleur elle perd du gaz et fournit un hydrate HI + 5,5 H^2O, bouillant à 128°, de densité = 1,58 et renfermant 57 p. 100 d' HI.

La chaleur le décompose à partir de 200° ; à 440° la décomposition est rapide, mais toujours limitée. La lumière le décompose également. En présence de l'air, sa décomposition a lieu même dans l'obscurité.

$$2HI + O = H^2O + 2I$$

Le chlore et le brome le décomposent en donnant des acides chlorhydrique ou bromhydrique et du chlorure ou du bromure d'iode. Il réagit sur tous les métalloïdes à l'exception de l'azote et du carbone, ainsi que sur la plupart des métaux.

Chauffé vers 280° en tubes scellés avec des composés organiques, il fixe de l'hydrogène et les transforme en carbures saturés.

Préparation. — L'acide iodhydrique s'obtient :

a. — Par l'action de l'iode sur le phosphore en présence d'eau.

$$3I + Ph + 3H^2O = 3HI + PhO^3H^3.$$

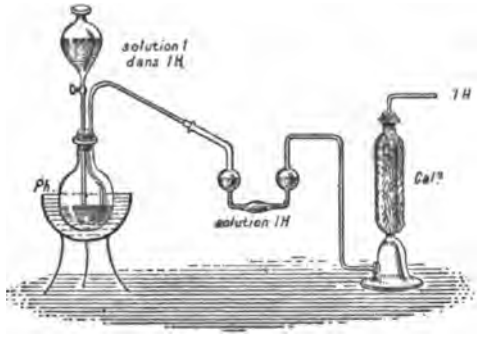


Fig. 17.

Dans un ballon contenant 10 grammes de phosphore rouge, on fait tomber peu à peu 100 grammes d'iode dissous dans 50 gr. d'une solution d'acide iodhydrique (D = 1,7). On chauffe légèrement. Le gaz est lavé à l'eau dans un tube de Will, séché sur de l'iodure de calcium fondu et recueilli sur le mercure.

Sa solution aqueuse est obtenue en faisant arriver le gaz, au moyen d'un tube muni d'un renflement destiné à éviter les absorptions, dans un flacon contenant de l'eau et refroidi par de la glace.

b. — On le prépare facilement à l'état de solution étendue en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans de l'eau contenant de l'iode en suspension et disposée au-dessus d'une couche de sulfure de carbone.

$$10I + 2H^2S + 4H^2O = 10HI + SO^4H^2 + S$$

Le soufre mis en liberté se dissout dans le sulfure de carbone. Lorsque l'eau renferme environ 40 p. 100 d' HI, la réaction devient à peu près nulle. On décante la liqueur et on la soumet à la distillation.

MÉTALLOIDES DIATOMIQUES

OXYGÈNE — O

État naturel. — L'oxygène est très répandu dans la nature. Mélangé à l'azote, il forme le cinquième de l'air atmosphérique ; combiné à l'hydrogène, il forme l'eau. Il entre dans la composition de presque toutes les substances minérales et organiques.

Propriétés. — Gaz incolore, inodore, sans saveur. Sa densité = 1,1056; poids du litre 1gr,4298. Soumis à une pression d'environ 300 atmosphères à la température de — 29°, il conserve encore l'état gazeux, mais si on ouvre le robinet du vase qui le renferme, il se liquéfie par suite de l'abaissement de température produit par sa détente.

L'eau en dissout environ un vingt-septième de son volume. L'argent fondu 22 fois son volume qu'il abandonne au moment de sa solidification.

Il est indispensable à la respiration de tous les animaux à l'exception de quelques organismes inférieurs; sous une pression d'environ 3,5 atmosphères, il devient mortel en déterminant des accidents convulsifs.

Il possède un pouvoir comburant considérable.

Mélangé à de l'hydrogène, il détonne violemment au contact d'un corps emflammé ou de la mousse de platine. Il en est de même des mélanges d'oxygène et de composés organiques gazeux ou réduits en vapeur, tels que l'éthylène, l'éther, les essences légères de pétrole, etc...

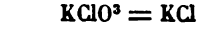
Un grand nombre de métaux y brûlent avec éclat, tels que le magnésium, l'aluminium, le zinc, le fer. Il s'unit à la température ordinaire à un grand nombre de substances telles que l'hydrosulfite de sodium, l'hydrate ferreux, le chlorure cuivreux, le bioxyde d'azote, l'indigo blanc, le pyrogallol, les matières grasses ainsi qu'à certains métaux très divisés tels que le fer et le plomb avec lesquels l'oxydation peut même devenir assez intense pour être accompagnée d'un dégagement de lumière.

Certaines substances inaltérables dans l'oxygène comme l'alcool, le gaz ammoniac, peuvent s'y combiner à froid en présence de la mousse ou du noir de platine.

En résumé l'oxygène peut se combiner directement avec tous les corps simples à l'exception du chlore, du brome, de l'iode, de l'argent, de l'or, du palladium, du platine.

Préparation. — On l'obtient :

a. — Par décomposition par la chaleur du chlorate de potassium.



$$KClO^3 = KCl + 3O.$$

Pour éviter la formation du perchlorate de potassium dont la décomposition n'a lieu qu'à une température très élevée, il suffit d'ajouter au chlorate de potassium un quart environ de son poids de peroxyde de manganèse, d'oxyde de fer ou d'oxyde de cuivre. On chauffe le mélange dans une cornue en verre recou-

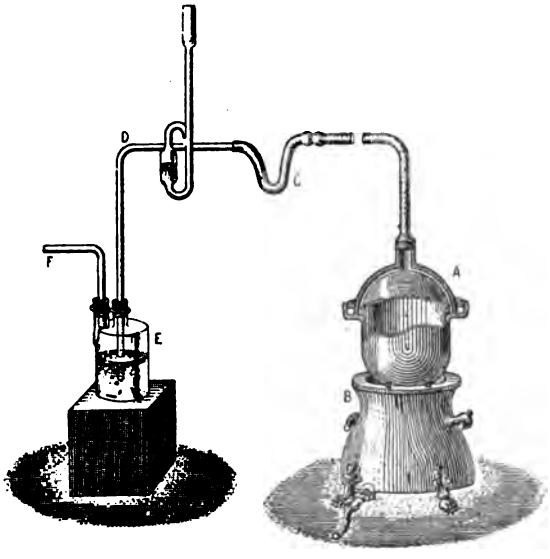


Fig. 18.

verte d'une toile métallique ou mieux dans une cornue en fonte lutée au plâtre. L'oxygène se dégage très régulièrement et on le débarrasse des composés chlorés qu'il renferme en le lavant dans une dissolution de soude.

100 grammes de chlorate de potassium peuvent fournir 27 litres de gaz oxygène.

b. — Par l'action de la chaleur rouge sur le bioxyde de manganèse.

$$3MnO^2 = Mn^3O^4 + O^2$$

c. — En chauffant un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique.

$$MnO^2 + SO^4H^2 = SO^4Mn + H^2O + O$$

Fabrication. — *Procédé de MM. Deville et Debray.* — Ce pro-

cédé est basé sur le dédoublement de l'acide sulfurique, sous l'influence de la chaleur, en acide sulfureux, eau et oxygène.

$$SO^4H^2 = SO^2 + H^2O + O$$

L'acide sulfurique est introduit, en mince filet, dans une cornue en terre remplie de fragments de briques et chauffée au rouge vif. Les produits gazeux sont refroidis dans un serpentin où se condensent l'eau et l'acide sulfurique entraîné, puis traversent un laveur à soude qui absorbe l'acide sulfureux et l'oxygène pur se dégage.

Procédé de M. Boussingault. — Il est basé sur la décomposition du bioxyde de baryum qui, chauffé au rouge vif ou mieux à 450° dans le vide, laisse dégager de l'oxygène et se transforme en baryte qui, maintenue à la même température de 450° dans un courant d'air, fixe de l'oxygène et régénère le bioxyde de baryum. L'opération est alternative et la même quantité de baryte peut servir indéfiniment. 100 kilogrammes de baryte donnent à chaque opération 4 mètres cubes de gaz oxygène. On peut faire en moyenne 10 opérations par 24 heures.

Procédé de MM. Tessié du Motay et Maréchal. — On chauffe au rouge, dans des cornues horizontales à section elliptique, un mélange de soude caustique et de bioxyde de manganèse sur lequel on fait passer un courant d'air, il se forme du manganate de sodium.

$$MnO^2 + 2NaOH + O = MnO^4Na^2 + H^2O$$

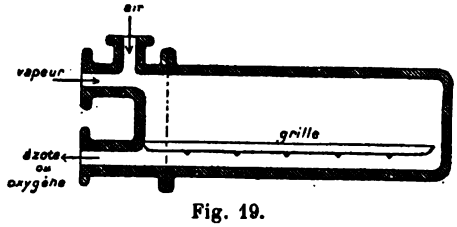


Fig. 19.

et l'azote de l'air s'échappe dans l'atmosphère. La réaction terminée on remplace le courant d'air par un courant de vapeur surchauffée à 450°. Le manganate de sodium se décompose, dégage de l'oxygène et régénère le mélange primitif.

$$MnO^4Na^2 + H^2O = MnO^2 + 2NaOH + O$$

Applications. — En mélange avec l'azote dans l'air atmosphérique, l'oxygène intervient dans un grand nombre de réactions chimiques. A l'état de pureté il est utilisé pour le fonctionnement du chalumeau oxhydrique et en thérapeutique sous forme d'inhalations.

OZONE

L'ozone est de l'oxygène condensé.

Une molécule d'ozone occupant deux volumes c'est-à-dire un volume égal à deux atomes d'oxygène (O^2), contient trois atomes d'oxygène (O^3).

Etat naturel. — L'ozone se rencontre dans l'air de la campagne surtout au printemps, mais toujours en très minime proportion $\left(\frac{1}{700000}\right.$ au plus en volume$\left.\right)$. Sa formation résulte de l'action de l'électricité atmosphérique sur l'oxygène de l'air et de l'oxydation lente de divers composés organiques. Vu ses propriétés éminemment oxydantes, il est rapidement détruit.

Propriétés. — On ne le connaît qu'en mélange avec l'oxygène. Son odeur est forte, sa saveur rappelle celle du homard. Lorsqu'on soumet à la compression de l'oxygène riche en ozone, préparé à — 23°, il apparaît avec une couleur bleu indigo. Ce même mélange comprimé à 75 atmosphères et soumis brusquement à la détente donne un abondant brouillard, indice de sa liquéfaction, l'oxygène ordinaire ne donnant ce résultat que sous une pression de 300 atmosphères.

Sa densité = 1,658. A 100° il se transforme lentement en oxygène ordinaire, à 250°, la transformation est rapide. Ses propriétés chimiques sont les mêmes que celles de l'oxygène mais beaucoup plus énergiques, surtout lorsqu'il est humide.

Préparation. — L'ozone se forme :

— Par l'action de l'électricité sur l'oxygène ;

— Par l'électrolyse de l'eau ;

— Par l'action de l'acide sulfurique sur le bioxyde de baryum,

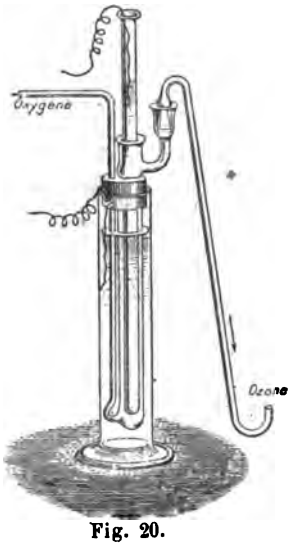


Fig. 20.

— Par l'oxydation au contact de l'air de différents corps tels que le phosphore, les vapeurs d'éther, d'essence de térébenthine, d'essence d'amandes amères, etc...

On le prépare par l'action de l'effluve électrique sur l'oxygène, en faisant circuler lentement ce gaz (1 litre à l'heure) dans l'espace annulaire compris entre deux tubes concentriques disposés dans une éprouvette. L'éprouvette ainsi que le tube intérieur sont remplis d'eau acidulée d'acide sulfurique dans laquelle plongent deux fils de platine reliés aux deux pôles d'une bobine d'induction.

A — 23° la proportion d'ozone atteint $0^{gr},2$ par litre.

Applications. — On l'a utilisé en Amérique pour la purification des alcools de mauvais goût.

COMBINAISONS DE L'OXYGÈNE AVEC L'HYDROGÈNE

EAU — H^2O

Propriétés. — Liquide inodore, insipide, incolore sous un petit volume et verdâtre en grande masse.

Son point de solidification a été pris comme 0 des échelles thermométriques et son point d'ébullition, sous la pression de 760 millimètres de mercure, comme point 100 de l'échelle centigrade.

Sa densité à + 4° = 1, c'est à cette température que l'eau présente son maximum de densité. En se solidifiant elle éprouve une dilatation subite égale aux 0,07 de son volume ; la densité de la glace à 0° = 0,918.

La chaleur spécifique de l'eau = 1, la chaleur de fusion de la glace à 0° = 79 calories et la chaleur de vaporisation de l'eau à 100° = 537 calories.

Elle dissout un très grand nombre de corps ; pour les gaz la solubilité est d'autant plus grande que la température est plus basse, tandis que pour les solides la solubilité croît en général avec la température.

L'eau qui tient des sels en dissolution se congèle d'autant plus difficilement que la solution est plus concentrée ; l'eau pure cristallise d'abord, tandis que les sels restent dans le liquide.

L'eau intervient dans un grand nombre de réactions chimiques dans lesquelles elle ne joue que le rôle de dissolvant des corps mis en présence, et beaucoup de phénomènes chimiques sont favorisés par sa présence.

Elle est indispensable à la constitution d'un grand nombre de sels cristallisés. Dans certains cas l'eau n'est qu'interposée entre les lamelles cristallines du sel, elle porte alors le nom d'*eau d'interposition* et peut en être enlevée par divers moyens mécaniques ; mais la plupart du temps elle est combinée avec le sel dont elle fait partie constituante, c'est l'*eau de cristallisation* qui, suivant la nature du sel, est retenue plus ou moins énergiquement. Certains sels l'abandonnent par simple exposition à l'air ce sont les *sels efflorescents*, d'autres au contraire ne la perdent qu'à une température plus ou moins élevée. Enfin certains sels, très avides d'eau, s'en emparent lorsqu'on les abandonne dans une atmosphère humide, ce sont les *sels déliquescents*.

Au rouge blanc, l'eau est décomposée en oxygène et hydrogène. A 1200° la même décomposition peut avoir lieu, à la condition toutefois que les deux gaz, une fois séparés, ne puissent se recombiner.

Un grand nombre de métaux la décomposent en s'emparant de son oxygène soit à froid, soit à des températures plus ou moins élevées et cette propriété avait été prise par Thénard comme base de sa classification des métaux.

Le chlore au rouge s'empare de son hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique.

Un grand nombre de corps la décomposent sans que l'un ou l'autre de ses éléments soit mis en liberté.

Ainsi :

Avec le trichlorure de phosphore, il se forme de l'acide phosphoreux et de l'acide chlorhydrique.

$$PhCl^3 + 3H^2O = 3HCl + Ph(OH)^3$$

Avec les anhydrides basiques, on obtient des hydrates.

$$K^2O + H^2O = 2KOH$$

$$BaO + H^2O = Ba\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Avec les anhydrides acides il se forme des acides.

$$SO^3 + H^2O = SO^2\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

$$Ph^2O^5 + H^2O = 2\,[PhO^2\,(OH)]$$

Eaux naturelles. — L'eau telle qu'on la rencontre dans la nature (eaux de source, de rivière, de puits, de pluie etc...) n'est jamais pure et renferme toujours en dissolution ou en suspension des proportions variables de diverses substances :

Des gaz qu'elle a empruntés à l'air (oxygène, azote, acide carbonique).

Des *matières salines* provenant des terrains qu'elle a traversés (carbonate de calcium dissous à la faveur d'un excès d'acide carbonique, sulfates et chlorures de calcium, de magnésium, de sodium); lorsque ces matières minérales, par leur proportion ou leur nature, communiquent à l'eau des propriétés thérapeutiques, l'eau doit être rangée dans le catégorie des *eaux minérales*. L'eau de mer est une eau minérale chlorosodique renfermant entre outre du sulfate de magnésium et divers sels de potassium et de calcium.

Des *matières organiques*, les unes solubles ou insolubles non organisées, les autres organisées.

Eaux potables. — Une eau potable et propre aux divers usages domestiques doit être fraîche (8 à 15°), limpide, sans odeur. Elle doit renfermer, à l'état de dissolution, de 20 à 25 centimètres cubes de gaz (acide carbonique, oxygène, azote) par litre.

La proportion de matières minérales (carbonate de calcium,

chlorures et sulfates alcalins et terreux) ne doit pas dépasser 0gr,5 par litre. Si la quantité de carbonate de calcium est trop considérable, l'eau est dite *calcaire;* si le sulfate de calcium domine, l'eau est dite *séléniteuse;* si ce sont les chlorures, elle est *saumâtre.*

Elle doit, en principe, être dépourvue de toute matière organique.

Les unes mortes ou en putréfaction n'offrent pas, par elles-mêmes, de grands inconvénients et ne font que communiquer à l'eau une odeur de putridité, de la désaérer, de la colorer et de l'affadir, tandis que d'autres, constituées par des microorganismes vivants (bacilles, bacteries), peuvent rendre l'eau dangereuse et en faire le principal véhicule de propagation de plusieurs maladies infectieuses et épidémiques.

Les meilleures eaux potables peuvent ainsi devenir impropres à l'alimentation et même insalubres lorsqu'elles sont souillées par des eaux d'égout, des déjections de fosses d'aisance ou des matières résiduaires de diverses industries.

L'épuration des eaux, au point de vue de leur emploi comme boisson, peut s'effectuer par diverses méthodes suivant la nature des matières organiques que ces eaux renferment.

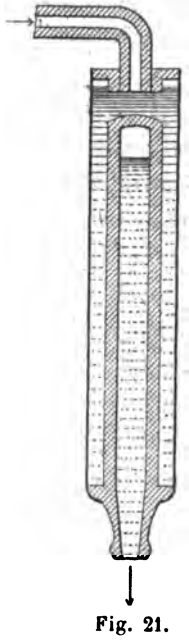


Fig. 21.

Par filtration à travers du charbon de bois. — Ce procédé est surtout applicable aux eaux de mares ou de citernes qui ne renferment que des matières organiques en décomposition. Le filtre se compose d'une cuve en bois dans laquelle est disposée une couche de charbon de bois maintenue entre deux couches de sable. Les matières en suspension sont retenues par le sable et les gaz putrides sont absorbés par le charbon.

Par filtration à travers de la porcelaine dégourdie (*filtre Chamberland*). — Ce filtre se compose d'un cylindre creux en porcelaine dégourdie renfermé dans un manchon en cuivre nickelé qui s'adapte au robinet de distribution. L'eau traverse sous pression la porcelaine du tube, du dehors au dedans, et

s'écoule par sa partie inférieure après s'être débarrassée de tous les germes qu'elle tenait en suspension.

Par filtration sur du fer métallique. — L'eau traverse une couche de grenaille ou de tournure de fer maintenue entre deux couches de sable. Le fer s'oxyde et se transforme en oxyde ferrique qui détermine l'oxydation de la matière organique à laquelle il cède une partie de son oxygène qu'il reprend ensuite à l'air que l'eau tient en dissolution. Par ce procédé on arriverait, paraît-il, non seulement à détruire toutes les matières organiques mortes mais encore à arrêter et même détruire la vitalité des infusoires et des microbes. — Après son contact avec le fer, l'eau ayant perdu son oxygène, il est utile de la faire tomber en cascade ou d'y insuffler de l'air qui, en même temps, détermine la précipitation de tout le fer dissous.

Par ébullition. — C'est le procédé le plus efficace lorsque les eaux peuvent être soupconnées contenir des microorganismes pathogènes.

Epuration des eaux pour l'industrie. — *Eaux calcaires.* — L'eau introduite dans un grand réservoir est additionnée de chaux éteinte en proportion telle que les bicarbonates soient tranformés en carbonates neutres.

Pour faciliter le dépôt du précipité, on ajoute d'abord la totalité de la chaux aux 3/4 seulement de l'eau ; le précipité se formant en présence d'un excès de chaux se dépose rapidement, et l'on ajoute ensuite le dernier quart de l'eau mise à part.

L'épuration peut également être effectuée par addition d'une quantité d'acide oxalique calculée de façon à précipiter toute la chaux à l'état d'oxalate de calcium insoluble.

Eaux séléniteuses. — L'eau est additionnée de carbonate de sodium qui transforme la chaux en carbonate de calcium insoluble tandis que de sulfate de sodium formé reste en dissolution.

Eau distillée. — La distillation permet d'obtenir l'eau dans un

état complet de pureté. L'alambic doit être en cuivre étamé à l'étain fin bien privé de plomb. On rejette les premières portions qui renferment de l'acide carbonique et de l'ammoniaque et on arrête

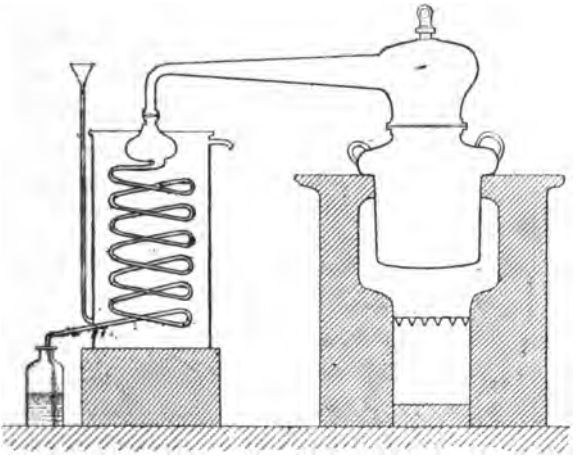


Fig. 22.

l'opération quand les trois quarts du liquide ont été distillés, afin d'éviter la décomposition du chlorure de magnésium qui, chauffé en solution concentrée, se décompose en dégageant de l'acide chlorhydrique.

Pour obtenir de l'eau absolument pure et privée de toute trace de matières organiques et d'ammoniaque il faut la soumettre à deux nouvelles distillations l'une sur du permanganate de potassium, l'autre sur du sulfate d'alumine (Stas).

EAU OXYGÉNÉE — HO-OH ou H^2O^2

Propriétés. — Liquide incolore, inodore, de saveur métallique désagréable, soluble dans l'alcool et l'éther. D = 1,452.

A — 30°, elle est encore liquide. Elle possède un pouvoir décolorant considérable. Concentrée elle est peu stable et commence à se décomposer vers + 15°; étendue de dix à quinze fois son volume d'eau, sa décomposition ne commence que vers 50° ; très étendue elle peut résister quelque temps à l'ébullition.

Les alcalis favorisent sa décomposition, les acides la rendent

plus stable. Les corps oxydables la décomposent en s'emparant de son oxygène. Certains corps pulvérulents tels que l'or et l'argent en poudre, l'éponge de platine, le charbon pulvérisé la décomposent également mais sans éprouver eux-mêmes d'altération ; l'action est généralement attribuée à l'air que ces corps apportent avec eux et la décomposition s'effectue de la même façon que lorsqu'on agite vivement de l'eau oxygénée au contact de l'air. Certains oxydes, comme ceux d'argent, de plomb, de mercure, les acides manganique, permanganique, l'ozone, la décomposent en se désoxydant eux-mêmes.

Sa chaleur de formation à partir de l'eau et de l'oxygène s'effectue avec absorption de 22,48 calories.

Etendue et additionnée d'une solution d'acide chromique au centième, puis agitée avec l'éther, elle communique à ce liquide une coloration bleue par suite de la formation d'acide perchromique. Avec une solution d'iodure de potassium, de l'iode se trouve mis en liberté dont on peut déceler la présence avec de l'empois d'amidon.

Préparation. — L'eau oxygénée s'obtient par l'action de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de baryum.

$$BaO^2 + 2HCl = BaCl^2 + H^2O^2$$

Pour l'obtenir au maximum de concentration c'est-à-dire pouvant fournir par sa décomposition 616 fois son volume d'oxygène, il faut suivre exactement la méthode de Thénard (*Annales de Physique et Chimie,* t. XI, p. 209, 1818). On l'obtient contenant cinquante fois son volume d'oxygène en soumettant à l'évaporation dans le vide de l'eau oxygénée du commerce purifiée par distillation en présence d'un peu d'acide sulfurique (Hanriot).

Fabrication. — Dans l'industrie, l'eau oxygénée s'obtient en faisant réagir dans une cuve de l'acide fluorhydrique étendu sur du bioxyde de baryum délayé dans l'eau. Il se forme du fluorure de baryum insoluble et le liquide clair surnageant renferme dix à douze fois son volume d'oxygène.

Applications. — L'eau oxygénée est employée pour le blanchiment des plumes, de la soie, de la laine, de l'ivoire, des os, etc. Elle sert à la teinture des cheveux qu'elle fait passer du brun au blond. On l'emploie pour la restauration des peintures noircies par les émanations sulfhydriques. Enfin elle est quelquefois employée comme antiseptique ; à la dose de $0^{gr},05$ elle arrête les fermentations (Miquel).

COMBINAISONS DE L'OXYGÈNE AVEC LE CLHORE

ACIDE HYPOCHLOREUX — ClOH

En solution concentrée il est jaune, d'odeur de chlore et très facilement altérable. En solution étendue il est plus stable. C'est un oxydant et un décolorant énergique.

On l'obtient par l'action du chlore sur de l'oxyde de mercure en suspension dans l'eau.

$$2Cl^2 + 2HgO + H^2O = HgCl^2,HgO + 2ClOH$$

Son anhydride Cl^2O se décompose dès 0°. Il se forme par l'action du chlore sur l'oxyde de mercure desséché.

Hypochlorites. — Leurs propriétés sont les mêmes que celles de l'acide hypochloreux.

ACIDE CHLOREUX — ClO.OH

Il n'a pu être isolé. On ne connaît que l'anhydride chloreux Cl^2O^3 qu'on obtient en décomposant le chlorate de potassium par l'anhydride azoteux ; c'est un gaz jaune, décomposable vers 50° avec explosion.

PEROXYDE DE CHLORE — $Cl.O^2$

Gaz soluble dans l'eau, très explosif. On l'obtient par l'action de l'acide sulfurique sur le chlorate de potassium.

$$3ClO^3K + 2SO^4H^2 = ClO^4K + 2ClO^2 + 2SO^4KH + H^2O$$

ACIDE CHLORIQUE — $ClO^3.OH$

En solution aqueuse concentrée, c'est un liquide doué de propriétés oxydantes et décolorantes énergiques, facilement décomposable en acide perchlorique, oxygène et chlore. On l'obtient en décomposant une solution de chlorate de baryum par une quantité équivalente d'acide sulfurique ; on filtre et évapore la liqueur dans le vide.

Chlorates. — Les chlorates sont solubles dans l'eau. La chaleur les décompose en chlorure et oxygène. Avec les matières combustibles, ils forment des mélanges détonant avec violence par le choc.

ACIDE PERCHLORIQUE — $ClO^4.OH$

Liquide fumant à l'air, très avide d'eau, très peu stable et se décomposant spontanément avec explosion.

Son hydrate $ClO^4.OH + H^2O$ est cristallisé, son second hydrate $ClO^4.OH + 2H^2O$ est un liquide stable distillant à 203°.

L'acide perchlorique s'obtient en distillant un mélange de perchlorate de potassium et d'acide sulfurique additionné d'eau. Quand la température atteint 203°, c'est l'acide $ClO^4.OH + 2H^2O$ qui passe à la distillation.

Perchlorates. — Les perchlorates sont solubles dans l'eau. La chaleur les décompose en chlorure et oxygène, mais à une température plus élevée que les chlorates.

SOUFRE — S

Etat naturel. — Le soufre se rencontre à l'état de sulfures et de sulfates dans le sol et, à l'état natif, dans le voisinage des volcans. Il fait partie constituante de certaines matières organiques.

Propriétés. — Corps solide, jaune citron, sans odeur ni saveur, mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité.

Le soufre ordinaire est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, soluble dans le sulfure de carbone (37. 1 p. 100 à + 15° et 146, 2 p. 100 à 48° 5), l'éther, les huiles de houille, etc.

Il fond à 114-117°; à 150° il devient épais et rouge brun, de 170 à 200° il est noir et visqueux, vers 340° il redevient plus fluide et moins coloré, à 447° il bout en émettant des vapeurs rouge-brun. Par le refroidissement il repasse par les mêmes états.

Il présente plusieurs états allotropiques :

Soufre octaédrique. — C'est le soufre ordinaire ; c'est sous cette forme qu'on le trouve dans la nature. Il est soluble dans le sulfure de carbone. Sa densité = 2,07. Il fond à 114°,5.

Soufre prismatique. — On l'obtient en faisant fondre du soufre et le laissant refroidir lentement. Il est soluble dans le sulfure de carbone. Sa densité = 1,97. Il fond à 117°,4. Avec le temps il se transforme peu à peu en soufre octaédrique.

Soufre insoluble. — Il est insoluble dans le sulfure de carbone et se rencontre dans toutes les variétés de soufre ayant subi l'action de la chaleur. La fleur de soufre et le soufre en canons du commerce en renferment une certaine quantité.

Soufre mou. — On l'obtient en faisant tomber dans de l'eau froide du soufre chauffé vers 200°. Il est mou et élastique et ne revient à l'état de soufre octaédrique qu'après quelques jours. Il se forme également dans la décomposition des hyposulfites par les acides ou des chlorures de soufre par l'eau.

Le soufre s'unit directement à la plupart des métalloïdes.

Vers 250° il s'enflamme à l'air en donnant principalement de l'anhydride sulfureux. Dans l'oxygène sec il se forme en outre de l'anhydride sulfurique.

Il transforme tous les métaux en sulfures à l'exception de l'or et du platine.

Sa vapeur, à 440°, décompose l'eau avec formation d'hydrogène sulfuré et d'acide pentathionique.

$$10S + 6H^2O = 5H^2S + S^5O^6H^2$$

L'acide nitrique et l'eau régale le transforment en acide sulfurique. Il se dissout dans les alcalis en donnant des hyposulfites, des sulfhydrates ou des polysulfures. Il réagit sur un grand nombre de matières organiques en donnant de l'hydrogène sulfuré et des produits sulfurés d'odeur généralement infecte.

Fabrication. — *Extraction du soufre des minerais de soufre.* Le soufre, étant simplement mélangé à des matières terreuses, est toujours extrait soit par fusion, par distillation ou l'emploi d'un dissolvant.

Méthode par fusion dans des chaudières. — Cette méthode n'est applicable qu'aux minerais riches. On fond le minerai dans des chaudières en fonte d'environ 500 litres, chauffées au bois, on laisse poser et on décante le liquide clair qui est du soufre pur.

Méthode des calcaroni. — Le minerai est disposé en forme de

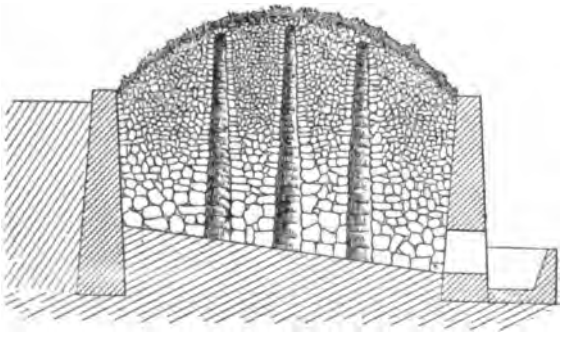


Fig. 23.

meule, de 200 à 2,000 mètres cubes de capacité, sur une aire plane entourée d'un mur circulaire et inclinée vers un trou de coulée. On ménage à l'intérieur plusieurs cheminées par lesquelles on allume le soufre et on recouvre la meule de terre. On règle la marche du feu en modifiant l'épaisseur de cette couverture. Une partie du soufre brûle et détermine la fusion de l'autre portion

qui s'accumule dans la partie la plus basse ou *morte,* d'où on la coule dans des moules en bois, ayant la forme d'un tronc de pyramide, en pains du poids de 50 à 60 kilogrammes. Suivant la dimension du calcarone l'opération dure de un mois à un an. La perte est de 30 à 40 p. 100 du soufre contenu dans le minerai.

Méthode par distillation. — Autrefois on se servait de pots en terre, aujourd'hui on fait usage de pots en fonte. Les vapeurs de soufre se rendent d'abord dans un récipient en fonte où elles se liquéfient et le soufre fondu coule dans une chaudière où on le puise pour le couler dans des moules.

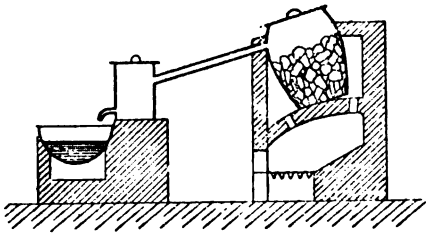


Fig. 24.

Méthode par fusion dans une solution de chlorure de calcium. — L'une des chaudières étant chargée de minerai de soufre, on achève

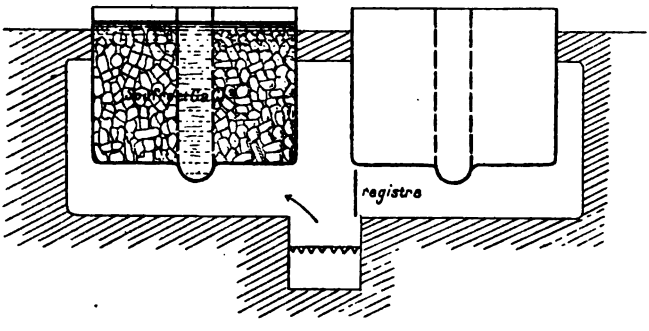


Fig. 25.

de la remplir avec une solution de chlorure de calcium assez concentrée pour qu'elle n'entre en ébullition qu'à 135 ou 140°. On chauffe, le soufre fond, passe à travers la cloison médiane perforée et s'écoule par la rigole inférieure. L'opération terminée, on fait passer la solution de chlorure de calcium dans la deuxième chaudière préalablement remplie de minerai. Deux registres permettent de chauffer alternativement les deux chaudières.

Méthode par fusion à la vapeur. — Des wagonnets remplis de minerai sont introduits dans un cylindre horizontal en tôle her-

métiquement clos. On y fait arriver de la vapeur sous la pression de 3,5 à 4 atmosphères, soit à la température de 140 à 145°. Le soufre fond, passe à travers les parois perforées des wagonnets et se rend dans un petit récipient ou creuset fixé sur le cylindre. Ce procédé est peu usité à cause du prix élevé du combustible sur les lieux d'exploitation.

Méthode par dissolution au moyen de sulfure de carbone. — Le minerai est traité par le sulfure de carbone dans un appareil analogue à ceux employés pour l'extraction des matières grasses par ce même dissolvant. La solution sulfocarbonique obtenue est soumise à la distillation ; le soufre reste comme résidu et le sulfure de carbone régénéré rentre dans la fabrication. Ce procédé est rarement employé à cause des dangers que présente, surtout dans les pays chauds, le maniement de grandes quantités de sulfure de carbone.

Extraction du soufre des pyrites de fer. — La pyrite FeS^2 renfermant 53 p. 100 de soufre est distillée dans des cornues en poterie d'environ un mètre de longueur. Par l'action d'une chaleur suffisamment élevée on pourrait en extraire la moitié du soufre qu'elle renferme, mais, pour ménager les cornues, on se contente d'en extraire 13 à 14 p. 100.

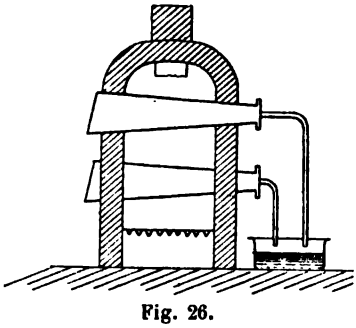


Fig. 26.

Le soufre distillé vient se condenser dans un récipient en tôle rempli d'eau. Le résidu de l'opération, abandonné en tas au contact de l'air après avoir été arrosé d'eau, fournit du sulfate de fer qu'on peut en extraire par lavage.

Extraction du soufre des marcs de soude. — Voir *Industrie de la soude.*

Raffinage du soufre. — Le raffinage du soufre brut a pour but de le débarrasser des matières terreuses qu'il renferme et de lui

donner en même temps les formes exigées par le commerce, de soufre en fleur et de soufre en canon.

Les cornues de distillation sont en fonte, de forme cylindrique ou mieux lenticulaire et munies de deux tubes, l'un clos par un obturateur qu'on enlève pour les nettoyages, l'autre qui conduit les vapeurs dans une vaste chambre en maçonnerie où elles se condensent. Le soufre brut est maintenu fondu dans une chaudière supérieure ou réchauffeur d'où on le fait couler d'une façon continue dans la cornue.

Pour obtenir le soufre en canons il faut pousser la distillation

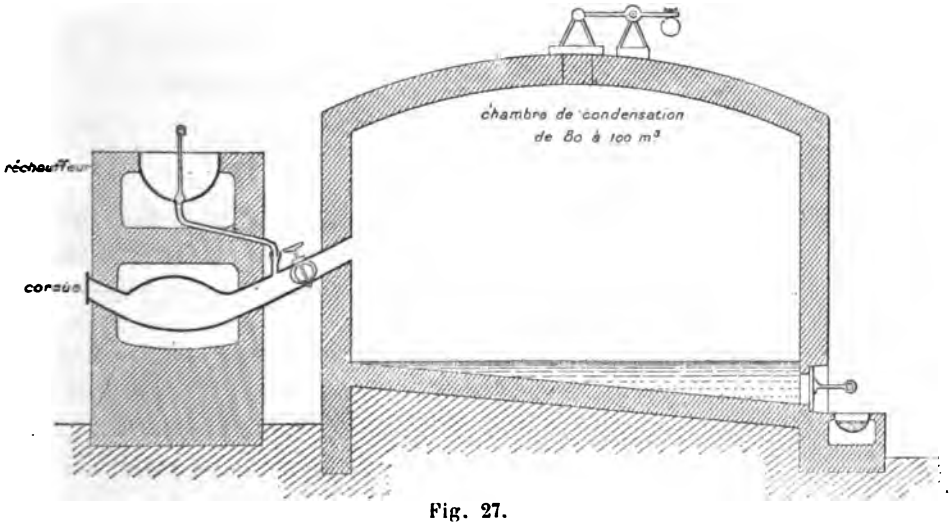


Fig. 27.

assez rapidement afin d'entretenir la température de la chambre au delà de 115°. Le soufre s'y condense alors à l'état liquide. Lorsqu'il occupe dans la chambre une hauteur de 15 à 20 centimètres, on le fait couler en mince filet dans une petite chaudière qui le maintient à l'état liquide et on le puise à la cuiller pour en remplir des moules en bois légèrement coniques disposés dans une cuve pleine d'eau où il se solidifie et prend la forme du soufre en canons. Comme, par le refroidissement, il éprouve un retrait assez considérable, il se détache facilement des moules.

Pour obtenir la fleur de soufre, il faut conduire l'opération plus lentement, et faire usage de chambres de plus grandes dimen-

sions de façon à ce que la température y soit toujours inférieure à 111°. Le soufre alors se condense sous forme d'une poudre légère qu'on enlève en pénétrant dans la chambre après son refroidissement.

La production, par jour, en fleur de soufre est environ six fois moindre que celle du soufre en canon.

Applications. — Fabrication des acides sulfureux, sulfurique, du sulfure de carbone, des allumettes, des mèches soufrées. Blanchiment de la laine et de la soie. Vulcanisation du caoutchouc, soufrage de la vigne.

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'HYDROGÈNE

ACIDE SULFHYDRIQUE OU HYDROGÈNE SULFURÉ — H^2S.

Etat naturel. — L'acide sulfhydrique se rencontre dans les fumerolles et les émanations volcaniques, dans les eaux minérales sulfureuses, dans les gaz des fosses d'aisance.

Propriétés. — Gaz incolore, d'odeur d'œufs pourris, de saveur sucrée, vénéneux. Sa densité à + 15° = 1,191 ; poids du litre, 1gr,536. Il se liquéfie à — 74°, ou à + 15° sous la pression de 16 atmosphères. Il se solidifie à — 85°. L'eau en dissout 3,23 volumes.

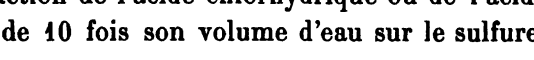
Il est décomposable par la chaleur et brûle à l'air avec une flamme pâle en produisant de l'acide sulfureux et de la vapeur d'eau. Si l'air est en quantité insuffisante, il se dépose du soufre.

$$H^2S + 3O = H^2O + SO^2$$
$$H^2S + O = H^2O + S$$

Les mêmes réactions peuvent avoir lieu à froid en présence de corps poreux. Ses solutions aqueuses s'altèrent à l'air en déposant du soufre.

Les corps oxydants le transforment en acide sulfurique avec ou sans dépôt de soufre ; le chlore et le brome le décomposent avec formation d'hydracide et dépôt de soufre.

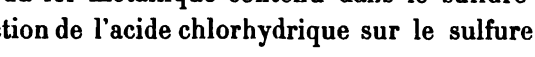
Il transforme un grand nombre de métaux, d'oxydes et de sels en sulfures surtout en présence d'eau. Il réagit sur l'acide sulfureux et du soufre se dépose.



$$5\,H^2S + 5\,SO^2 = 5\,S + S^5O^6H^2 + 4H^2O$$
$$5\,H^2S + S^5O^6H^2 = 10\,S + 6\,H^2O$$

Préparation. — On l'obtient :

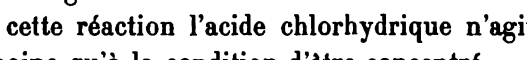
a. — Par l'action de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique étendu de 10 fois son volume d'eau sur le sulfure de fer.



$$FeS + SO^4H^2 = SO^4Fe + H^2S$$

Ainsi préparé, il renferme toujours de l'hydrogène par suite de la présence du fer métallique contenu dans le sulfure de fer.

b. — Par l'action de l'acide chlorhydrique sur le sulfure d'antimoine



$$Sb^2S^3 + 6HCl = 2SbCl^3 + 3H^2S$$

On chauffe et le gaz est lavé dans une solution de sulfure de sodium. Dans cette réaction l'acide chlorhydrique n'agit sur le sulfure d'antimoine qu'à la condition d'être concentré.

PERSULFURE D'HYDROGÈNE — HS-SH

Huile lourde, jaunâtre, peu stable, douée de propriétés décolorantes.

On l'obtient par l'action d'une solution de polysulfure de potassium sur l'acide chlorhydrique étendu.

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC LE CHLORE

PROTOCHLORURE DE SOUFRE — S^2Cl^2

Liquide jaune rougeâtre, fumant, bouillant à 136°. Sa densité = 1,687. Il dissout le soufre.

L'eau le décompose

$$2S^2Cl^2 + 3H^2O = SO^3H^2 + 3S + 4HCl$$

On l'obtient par l'action du chlore sur le soufre fondu maintenu en excès.

BICHLORURE ET TÉTRACHLORURE DE SOUFRE

On les obtient par l'action du chlore en excès sur le soufre.

Le chlorure de soufre du commerce est un mélange de ces différents chlorures plus ou moins chargés de chlore.

On s'en sert dans la vulcanisation du caoutchouc et la fabrication du caoutchouc artificiel par sa réaction sur les huiles siccatives.

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'OXYGÈNE

ACIDE HYDROSULFUREUX — $S{=}(OH)^2$

Il n'a pu être isolé ; quand on décompose une solution d'hydrosulfite de sodium par un acide il se décompose aussitôt en soufre et acide sulfureux

$$2[S(OH)^2] = S + SO(OH)^2 + H^2O$$

Hydrosulfites

Hydrosulfites acides $S \begin{cases} OM' \\ OH \end{cases}$

— *neutres* $S \begin{cases} OM \\ OM' \end{cases}$

Les hydrosulfites sont remarquables par leurs propriétés éminemment réductrices, ils absorbent rapidement l'oxygène de l'air. Ils sont solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

Hydrosulfite acide de sodium $S \begin{cases} ONa \\ OH \end{cases}$.

On l'obtient en traitant dans un flacon bouché de la grenaille de zinc par du bisulfite de sodium à 35° B.

$$3(SO^3NaH) + Zn = SO^3Zn + SO^3Na^2 + SO^2NaH + H^2O$$

Au bout de vingt minutes on verse le liquide dans de l'alcool ; du sulfite double de zinc et de sodium se dépose, en décante rapi-

dement et le tout se prend bientôt en une masse d'aiguilles d'hydrosulfite acide de sodium qu'on exprime sur une toile, lave à l'alcool et sèche dans le vide en présence d'acide sulfurique (Schutzenberger).

Hydrosulfite neutre de sodium — $S \begin{cases} ONa \\ ONa. \end{cases}$

Il est plus stable que l'hydrosulfite neutre.

On le prépare *industriellement* en précipitant par un lait de chaux la solution brute d'hydrosulfite acide de sodium, obtenue par l'action du bisulfite de sodium sur le zinc. On filtre pour séparer le précipité de sulfite de calcium et de zinc ; la solution ainsi obtenue doit être conservée à l'abri de l'air. Elle est employée en teinture et en impression pour réduire l'indigo.

ANHYDRIDE SULFUREUX — SO^2 ou $SO{=}O$ ET ACIDE SULFUREUX — $SO{=}(OH)^2$

Etat naturel. — L'anhydride sulfureux se rencontre dans toutes les fumerolles volcaniques.

Propriétés. — Gaz incolore, d'odeur suffocante. Sa densité = 2,234; poids du litre = $2^{gr},87$. Il se liquéfie à — 8° et se solidifie à — 75° A + 12°, l'eau en dissout 49,6 volumes soit 14, 2 p. 100 en poids.

Il ne brûle pas et n'entretient pas la combustion.

Il s'unit directement à l'oxygène à une température peu élevée en donnant de l'anhydride sulfurique SO^3. Avec le peroxyde d'azote il donne le composé S^2O^7 (AzO^2) (cristaux des chambres).

Ses solutions aqueuses peuvent être considérées comme renfermant de l'*acide sulfureux* $SO = (OH)^2$.

Celui-ci est très oxydable et se transforme assez rapidement à l'air en acide sulfurique et, instantanément, en présence d'iode, de brome ou de chlore.

$$SO{=}(OH)^2 + 2Br + H^2O = SO^2{=}(OH) + 2HBr$$

C'est un réducteur énergique. Il décolore un grand nombre de substances végétales par simple combinaison avec la matière colorante qui, en effet, peut réapparaître sous l'influence de l'ammoniaque ou de l'acide sulfurique étendu ; mais, au contact de l'air, l'acide sulfureux uni à la matière colorante s'oxyde, se transforme en acide sulfurique en même temps qu'une certaine quantité d'oxygène prend naissance qui détruit le colorant d'une façon définitive.

Préparation. — L'anhydride sulfureux s'obtient en chauffant dans un ballon un mélange de tournure de cuivre ou de mercure et d'acide sulfurique.

$$2\,SO^4\,H^2 + Cu = SO^4\,Cu + 2\,H^2\,O + SO^2$$

Le gaz, lavé à l'eau et séché sur du chlorure calcium, est recueilli sur le mercure.

Fabrication. — On le prépare dans l'industrie en solution aqueuse, à l'état liquide et sous forme de sulfite ou bisulfite de sodium.

Fabrication par combustion du soufre à l'air. — Le soufre est

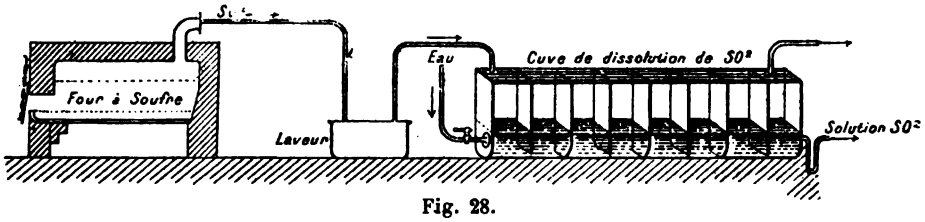


Fig. 28.

brûlé sur une cuvette en fonte, le gaz sulfureux passe d'abord dans un petit récipient contenant de l'eau qui absorbe les vapeurs d'acide sulfurique, puis dans une cuve à circulation continue en bois doublé de plomb où il se dissout. Les gaz non absorbés se rendent dans une cheminée qui détermine le tirage nécessaire dans l'appareil.

Fabrication par l'acide sulfurique et le charbon.

$$2SO^4H^2 + C = 2SO^2 + CO^2 + 2H^2O$$

La réaction s'effectue dans une tourie chauffée au bain de sable et le gaz sulfureux est envoyé dans une série de bonbonnes contenant de l'eau où il se dissout. On peut ainsi obtenir des solutions plus concentrées qu'avec l'appareil précédent.

Fabrication de l'acide sulfureux liquide. — L'anhydride sulfureux est obtenu par M. Raoul Pictet en faisant couler un mince filet d'acide sulfurique sur du soufre fondu maintenu à 400° dans des cornues en fonte.

$$2SO^4H^2 + S = 3SO^2 + 2H^2O$$

Le gaz, au sortir de l'appareil, est desséché sur de l'acide sulfurique concentré, traverse un filtre de coton où il abandonne le soufre entraîné, puis est envoyé dans un récipient refroidi à — 10°, où il se condense et passe à l'état liquide.

On l'expédie dans des bouteilles en cuivre. Sa densité = 1,45; à la température de 35°, la pression dans les bouteilles ne dépasse pas 4 atmosphères.

Applications. — A l'état gazeux, il sert au blanchiment de la laine et de la soie et au soufrage des tonneaux. A l'état de dissolution, il sert également pour le blanchiment et dans la fabrication du sucre de betteraves. — A l'état liquide il est employé pour la production du froid, la fabrication de la glace et, quelquefois, pour remplacer la combustion du soufre dans les soufroirs.

Sulfites

Sulfites acides ou *bisulfites* $SO \begin{cases} OM' \\ OH \end{cases}$

— *neutres* $SO \begin{cases} OM' \\ OM' \end{cases}$

Les sulfites et bisulfites alcalins sont solubles ainsi que les bisulfites de baryum, de calcium, de strontium et le sulfite de magnésium.

Les bisulfites perdent du gaz sulfureux à la température ordinaire.

Les sulfites et bisulfites se transforment à l'air et par les agents oxydants en sulfates. Ils possèdent un pouvoir réducteur considé-

rable. Traités par un acide, ils dégagent de l'anhydride sulfureux. Chauffés au rouge, ils se décomposent en sulfate et sulfure ou en oxyde et anhydride sulfureux.

ACIDE SULFURIQUE — SO^4H^2 ou $SO^2{=}(OH)^2$

Etat naturel. — L'acide sulfurique se rencontre à l'état de liberté dans l'eau de quelques torrents voisins des volcans. A l'état de sulfates, il est très répandu dans la nature.

Propriétés. — L'acide SO^4H^2 se solidifie à + 10°,5; vers 30°, il commence à se décomposer, perd un peu d'anhydride sulfurique, bout vers 290° et se transforme en acide $SO^4\ H^2 + {}^1/_{12}\ H^2\ O$ qui est l'acide ordinaire le plus concentré.

C'est un liquide incolore, huileux (huile de vitriol).

Il se solidifie à 0° et bout à 338°. Sa densité à + 12° = 1,842 ou 66° B.

L'acide $SO^4\ H^2$ forme avec l'eau deux hydrates :

Un monohydrate $SO^4H^2 + H^2O$, solide à + 8°,5, bouillant à 220°.

Un dihydrate $SO^4H^2 + 2H^2O$, bouillant à 198°.

Ces deux hydrates perdent de l'eau par l'ébullition et se transforment en acide $SO^4H^2, {}^1/_{12}H^2O$.

L'acide sulfurique est très avide d'eau et s'y combine avec élévation de température. Le maximum 176° correspond à un mélange de 1 molécule d'acide et 10 molécules d'eau. Mélangé à de la neige ou de la glace pilée, il peut déterminer un abaissement de température par suite de l'absorption de chaleur de fusion de la glace. Un mélange de trois parties d'acide $SO^4\ H^2 + 2\ H^2\ O$ avec huit parties de neige ou de glace pilée produit un abaissement de température de — 26°,5.

Il carbonise certaines matières organiques telles que le bois, le sucre, etc., en s'emparant de leur oxygène et de leur hydrogène pour former de l'eau qu'il s'assimile. C'est à la carbonisation des matières organiques que l'air met en contact avec lui qu'il faut attribuer la coloration noire qu'il acquiert lorsqu'on l'abandonne en contact avec l'air.

Il se décompose au rouge en acide sulfureux et oxygène.

$$SO^4H^2 = SO^2 + H^2O + O$$

Il forme avec l'anhydride azoteux du sulfate acide de nitrosyle $SO^2 \left\langle \begin{matrix} O(AzO)' \\ OH \end{matrix} \right.$ et avec le peroxyde d'azote du sulfate neutre de nitrosyle $SO^2 \left\langle \begin{matrix} O(AzO)' \\ O(AzO)' \end{matrix} \right.$.

Il est réduit à chaud par le soufre, le charbon, l'argent, le mercure, le cuivre, le plomb... avec formation d'acide sulfureux

$$2SO^4H^2 + C = 2SO^2 + 2H^2O + CO^2$$
$$2SO^4H^2 + Cu = SO^2 + 2H^2O + SO^4Cu$$

Le zinc et le fer, surtout en présence de l'eau, se substituent à son hydrogène.

$$SO^4H^2 + Zn = SO^4Zn + H^2$$

L'or et le platine ne sont pas attaqués.

Avec les peroxydes métalliques il donne de l'oxygène

$$SO^4H^2 + MnO^2 = SO^4Mn + H^2O + O$$

En solution alcoolique il ne rougit pas le tournesol et ne décompose pas les carbonates anhydres.

Il réagit sur les corps organiques de diverses façons.

Il peut s'unir avec les carbures éthyléniques par simple addition.

Avec les composés aromatiques, il donne, par réduction, des dérivés sulfureux.

$$C^6H^6 + SO^2 \left\langle \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right. = SO \left\langle \begin{matrix} O(C^6H^5) \\ OH \end{matrix} \right. + H^2O$$

Sur certains carbures, tels que l'essence de térébenthine, il exerce une action polymérisante énergique.

Fabrication. — La fabrication de l'acide sulfurique est basée sur l'oxydation de l'acide sulfureux sous l'influence de l'oxygène de l'air par l'intermédiaire des composés oxygénés de l'azote, en présence d'une certaine quantité d'eau.

Comme ces différents corps ne se trouvent en présence qu'à l'état gazeux, il est indispensable d'effectuer la réaction dans des

appareils de dimensions considérables et inattaquables par les acides. On se sert à cet effet de vastes chambres formées de feuilles de plomb reliées entre elles par une soudure autogène.

D'après Weber, la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique serait due non pas uniquement, comme l'avait admis M. Peligot, à l'action directe de l'acide nitrique, mais principalement à l'action de l'acide nitreux qui, formé d'abord aux dépens de l'acide nitrique, se trouve sans cesse régénéré en vertu des réactions suivantes :

1° Oxydation de l'acide sulfureux par l'acide nitrique en présence d'acide sulfurique à 52° B, avec formation d'acide nitreux et d'oxyde azotique.

$$4AzO^3H + 5SO^2 + 3H^2O = 5SO^4H^2 + Az^2O^3 + 2AzO$$

2° Transformation par l'oxygène de l'air de l'oxyde azotique.

$$\text{en acide azoteux : } 2AzO + O = Az^2O^3$$
$$\text{ou en peroxyde d'azote : } AzO + O = AzO^2$$

3° Transformation par la vapeur d'eau du peroxyde d'azote en acide azoteux et acide azotique.

$$4AzO^2 + H^2O = Az^2O^3 + 2AzO^3H$$

Théoriquement la même quantité d'acide azotique pourrait donc transformer des quantités indéfinies d'acide sulfureux en acide sulfurique, mais, dans la pratique, il y a des pertes inévitables correspondant à environ 0^k, 6 à 0^k, 8 d'acide nitrique pour 100 kilogrammes d'acide sulfurique. Ces pertes sont dues principalement à une réduction trop avancée des composés azotés par suite d'un manque d'oxygène ; il se forme alors de l'oxyde azoteux ou de l'azote qui ne peuvent plus rentrer dans le cycle des transformations précédentes.

Production de l'acide sulfureux. — Par combustion du soufre. — Ce procédé n'est employé que pour obtenir un acide sulfurique pur destiné à des usages spéciaux.

Le soufre, disposé sur une cuvette en fonte, est d'abord allumé avec une tige de fer rougie. Après quelque temps de marche, la température du four est assez élevée pour qu'il s'allume de lui-

même. Pour rendre la production d'acide sulfureux régulière, on dispose en général plusieurs fours les uns à côté des autres.

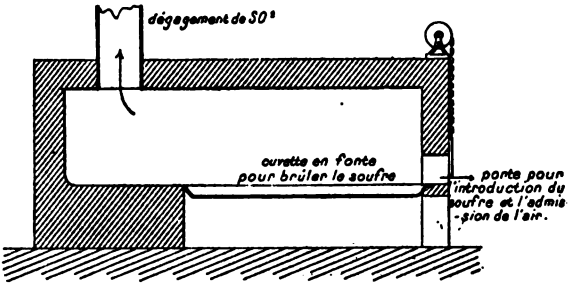


Fig. 29.

Chaque four consomme pendant vingt-quatre heures de 80 à 100 kilogrammes de soufre répartis en six charges.

Dans les fours à marche continue, l'introduction du soufre s'effectue par une trémie.

La quantité d'air qu'on y laisse pénétrer étant insuffisante, l'acide sulfureux entraîne avec lui de la vapeur de soufre dont

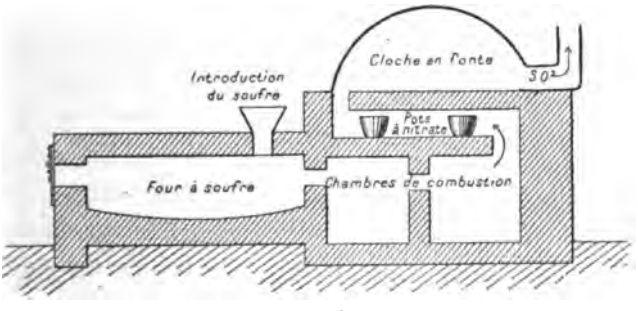


Fig. 30.

on détermine la combustion dans deux ou trois petites chambres consécutives. Dans la dernière chambre, la combustion doit être complète, ce que l'on reconnaît à l'absence de flamme. De là, les gaz circulent dans un carneau où sont disposés des marmites à nitrate, puis vont se refroidir sous une vaste cloche en fonte avant de se rendre dans les chambres de plomb.

Par combustion des pyrites. — *Fours à pyrites en morceaux.* — La pyrite est chargée dans le four sur une épaisseur plus ou moins

grande suivant sa richesse. La combustion une fois mise en route avec du bois se continue d'elle-même. La grille est formée de barreaux rectangulaires mobiles autour de leur axe, ce qui permet, lorsqu'on leur imprime du dehors un mouvement de rotation sur eux-mêmes, d'écraser les blocs de pyrite brûlée qui tombe alors dans le cendrier.

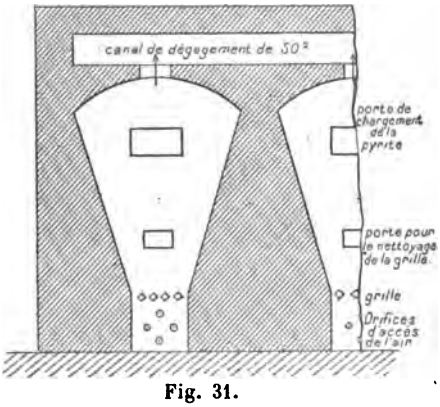


Fig. 31.

Les charges de pyrite se font toutes les douze ou vingt-quatre heures.

Plusieurs fours sont accolés les uns aux autres et envoient leur acide sulfureux dans un même conduit collecteur.

Fours à pyrite en poudre.—Four Maletra. —La pyrite est répartie sur les tablettes du four sur une épaisseur de 4 à 5 centimètres. Pour faciliter sa combustion, on la remue toutes les heures à l'aide d'un râteau introduit par les portes de travail. Toutes les quatre heures, on fait tomber la pyrite de la sole inférieure dans la cave, en même temps qu'on fait redescendre d'un étage celle qui se trouve répartie sur les autres soles. La sole supérieure est alors libre et chargée de pyrite fraîche.

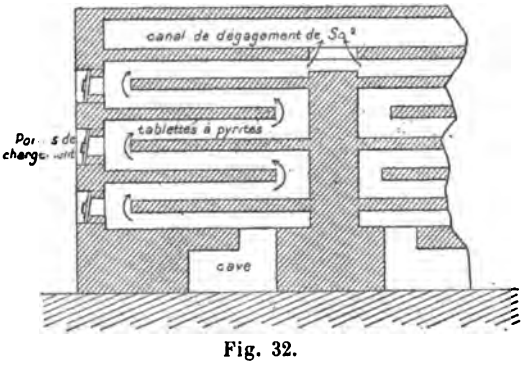


Fig. 32.

La combustion s'effectue d'une façon méthodique, l'air le plus riche en oxygène se trouvant en présence de la pyrite la plus pauvre en soufre. Dans ces fours la combustion du soufre s'entretient d'elle-même, il suffit pour mettre l'opération en marche de

disposer dans la cave un foyer provisoire ou de brûler du bois sur la sole inférieure.

La pyrite brûlée, extraite de la cave, ne renferme pas plus de 0,5 p. 100 de soufre et est utilisée comme minerai de fer.

Four Gerstonhoefer. — Le minerai en poudre (pyrite de fer, de cuivre, ou blende), introduit régulièrement à la partie supérieure du four au moyen d'une trémie et de deux cylindres cannelés, tombe sur une série de prismes en terre disposés en cascade. Le four ayant d'abord été porté au rouge, la pyrite s'enflamme, puis continue à brûler d'elle-même. L'air nécessaire à sa combustion pénètre par une porte latérale pratiquée à la base du four. L'acide sulfureux se dégage par quatre orifices pratiqués à sa partie supérieure et la pyrite, complètement brûlée, vient se réunir dans la cave.

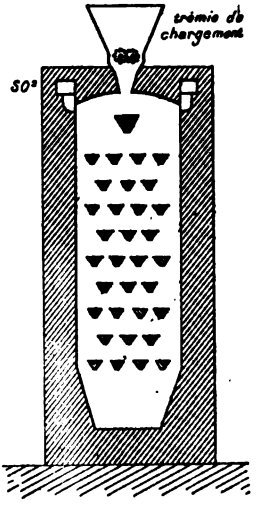


Fig. 33.

Dans les fours à pyrite en poudre le gaz sulfureux, entraînant avec lui une forte proportion de poussières de pyrite, doit toujours, avant de pénétrer dans les chambres de plomb, circuler dans une chambre

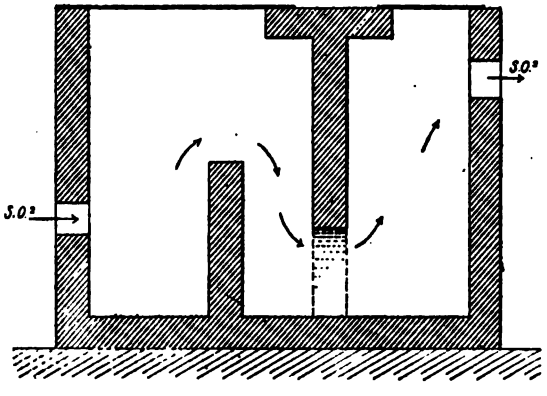


Fig. 34.

en maçonnerie dite *chambre à poussière* où la majeure partie des particules solides qu'il a entraînées avec lui se dépose.

Chambres de plomb. — Ces chambres sont formées par des feuilles de plomb réunies entre elles par une soudure autogène. Elles ont la forme d'un vaste parallélipipède dont les parois verticales plongent dans une cuvette en plomb dans laquelle l'acide sulfurique condensé forme joint hydraulique. Elles sont en général au nombre de trois d'un volume total de 2,000 à 5,000 mètres cubes ; elles sont établies à une certaine distance du sol et leurs parois sont maintenues par une charpente en bois à laquelle elles sont reliées par des pattes en plomb évitant tout contact de la paroi de la chambre avec le bois.

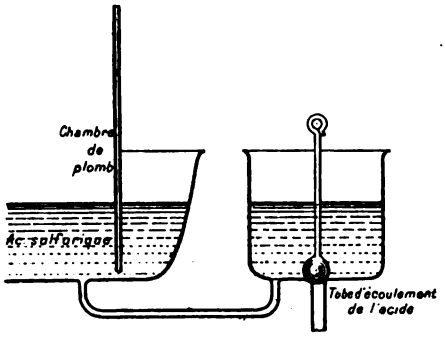


Fig. 35.

Les communications entre les chambres sont établies à l'aide de tuyaux en plomb d'un fort diamètre.

Le soutirage de l'acide des chambres s'effectue au moyen d'un tube coudé qui le conduit dans un récipient en plomb dans lequel il reprend son niveau. Le récipient est muni d'un tuyau inférieur fermé par un tampon en alliage de plomb et d'antimoine qu'il suffit de soulever pour déterminer l'écoulement de l'acide.

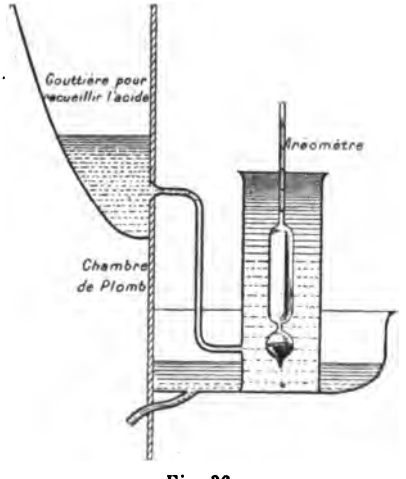


Fig. 36.

Pour connaître à chaque instant le degré de l'acide qui se forme dans les chambres, à l'intérieur de chacune d'elles est disposée une gouttière en plomb qui recueille l'acide condensé sur la paroi et l'envoie dans une éprouvette florentine dans laquelle plonge un aréomètre. L'acide, après s'être déversé dans la cuvette inférieure, retourne à la chambre par un petit tube coudé.

Introduction de l'acide nitrique dans les chambres. — Deux procédés sont employés, l'un consiste à faire arriver dans les chambres de l'acide nitrique tout fabriqué que l'on fait tomber en cascade sur des terrines plates étagées. L'écoulement de l'acide est réglé de façon à ce qu'il soit complètement volatilisé avant d'arriver sur le sol de la chambre.

L'autre procédé, qui est le plus employé, consiste à envoyer l'acide nitrique dans les chambres, sous forme de vapeur en faisant réagir dans des marmites en fonte de l'acide sulfurique sur du nitrate de sodium. Ces marmites sont établies dans une niche pratiquée sur le collecteur du gaz acide sulfureux.

Introduction de la vapeur d'eau dans les chambres. — La vapeur d'eau, nécessaire à la réaction, est fournie par un générateur à vapeur et envoyée, à l'aide de tubes munis de robinets, soit à travers le plafond des chambres, soit, ce qui est préférable, à travers leur paroi verticale dans le sens du courant gazeux. Sa proportion doit être réglée avec soin. Un excès d'eau dilue l'acide inutilement tandis qu'un manque d'eau favorise la formation d'un composé cristallisable S^2O^7 (AzO^2) dit *cristaux des chambres* qui se dissout dans l'acide sulfurique condensé et détermine une perte de produits nitreux.

Tour de Gay-Lussac. — Autrefois les gaz au sortir de la dernière chambre étaient envoyés directement dans l'atmosphère. Il en résultait une perte notable de produits nitreux qu'aujourd'hui on condense en leur faisant traverser une tour en plomb remplie de coke ou de matériaux inattaquables sur lesquels on fait tomber de l'acide sulfurique à 62° B. Cet acide, à ce degré de concentration, dissout l'acide nitreux et peut ensuite l'abandonner quand son degré s'abaisse.

L'acide à 62° B. est élevé par un monte-acide en fonte, actionné par de l'air comprimé, dans un réservoir d'où il se déverse dans la bache d'alimentation où son niveau est maintenu constant par un flotteur régulateur. De là, il s'écoule dans un tourniquet à réaction en verre qui le distribue régulièrement dans une cuvette en plomb divisée en plusieurs compartiments munis chacun d'un tube qui vient déboucher sur le couvercle de la tour.

Les gaz sont amenés à la partie inférieure de la tour par un tuyau de plomb muni d'une lanterne à travers laquelle on peut constater leur nuance rougeâtre. Ils traversent la tour en sens

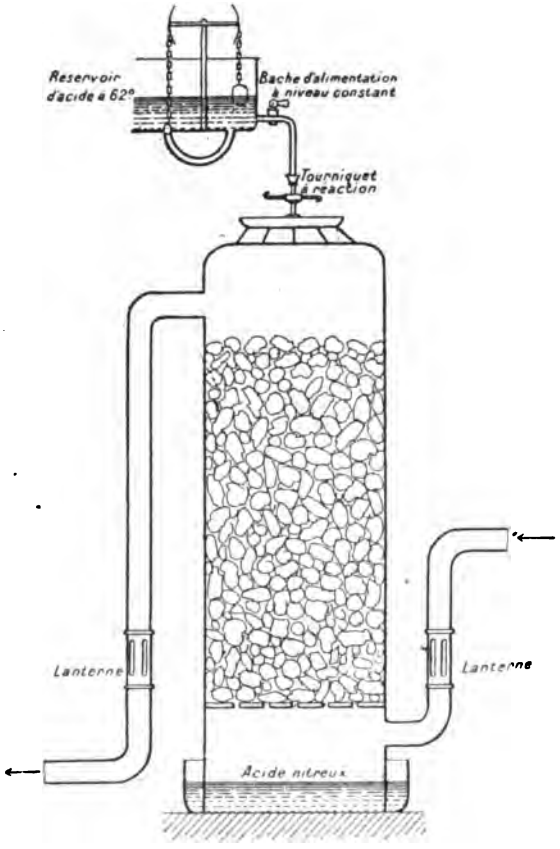


Fig. 37.

contraire de la chute de l'acide et sont ensuite envoyés dans la cheminée de l'usine par un tuyau muni également d'une lanterne dans laquelle ils doivent apparaître incolores.

L'acide sulfurique nitreux est recueilli dans la cuvette formant la base de la tour, d'où il s'écoule par un tuyau de trop-plein.

Tour de Glover. — Cette tour, qui est placée en avant des chambres de plomb, a pour but de dénitrifier l'acide provenant de la

tour de Gay-Lussac et de faire rentrer dans la fabrication les produits nitreux qu'il renferme. Elle est construite en plomb et revêtue à l'intérieur d'une garniture en lave ou en briques siliceuses. Elle est remplie de fragments de silex ou de coke sur lesquels on fait tomber un mélange d'acide sulfurique nitreux provenant du Gay-Lussac et d'acide sulfurique à 52° B., tel qu'il sort des chambres de plomb, qui le dilue suffisamment pour lui permettre d'abandonner tout son acide nitreux, surtout en présence d'acide sulfureux.

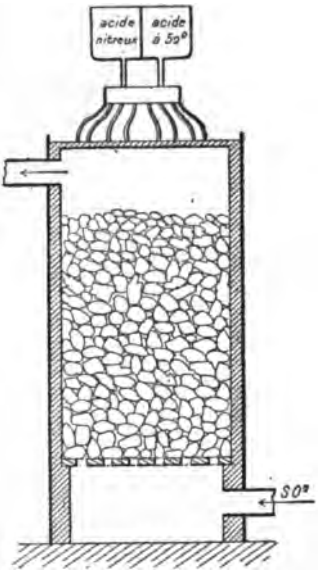


Fig. 38.

Les gaz, sortant des fours, arrivent au bas de la tour et s'échappent par sa partie supérieure pour se rendre dans les chambres.

Outre la dénitrification de l'acide nitreux, la tour de Glover présente encore l'avantage de refroidir les gaz des fours et en même temps d'évaporer et de concentrer l'acide provenant des chambres qui se trouve ainsi amené sans frais à 60 ou 62° B. C'est dans ce but que certaines fabriques font passer tout leur acide dans le Glover pour le concentrer; mais cet acide est rendu impur par les poussières de pyrites que le courant gazeux y a introduites.

Concentration de l'acide sulfurique. — L'acide sulfurique à 52° tel qu'il sort des chambres n'a que peu d'applications, et s'il n'a pas passé dans le Glover, il faut le concentrer dans des chaudières en plomb jusqu'à 60° B., puis dans des alambics en platine jusqu'à 66° B.

Concentration dans le plomb. — L'acide à 52° B. arrive d'une façon continue dans la première chaudière supérieure, passe dans la deuxième, puis dans la troisième chaudière d'où, par un siphon, il s'écoule à 60° B. Ces chaudières sont en plomb et reposent sur

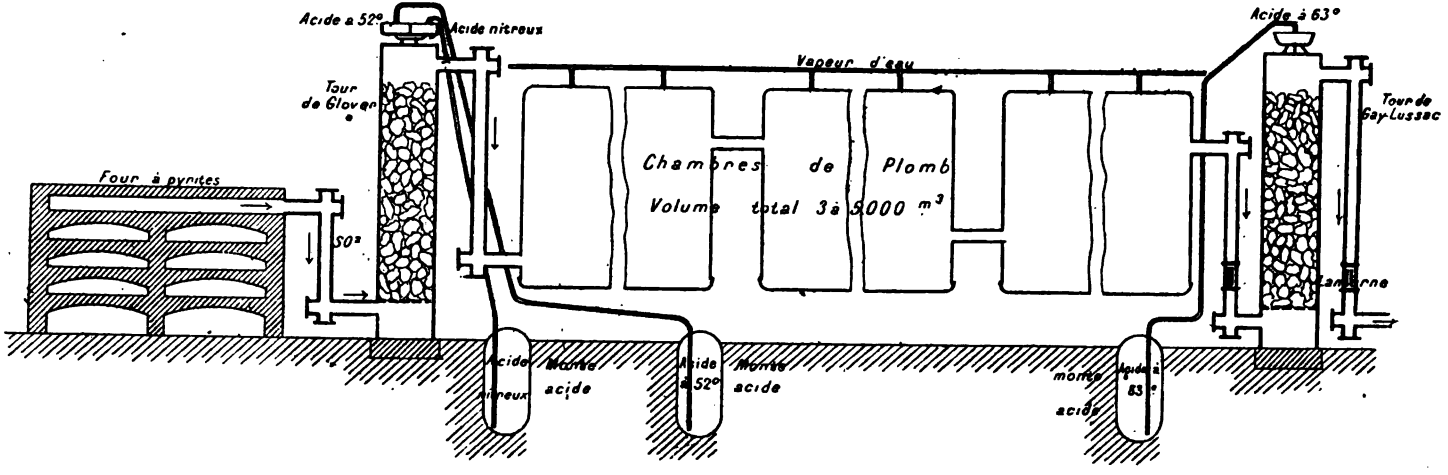


Fig. 39.

Appareil de fabrication de l'acide sulfurique.

des dalles en fonte qui constituent la voûte du foyer. La concen-

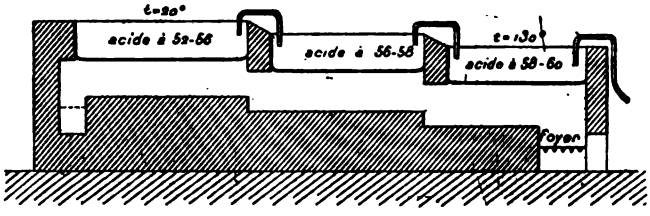


Fig. 40.

tration ne peut être portée au delà de 60° B. car le plomb des chaudières se trouverait attaqué.

Concentration dans le platine. — L'acide à 60° B. est introduit d'une façon continue par un tube à entonnoir à fermeture hydrau-

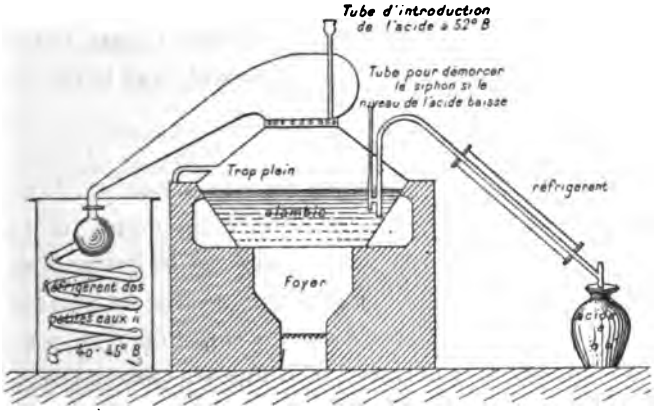


Fig. 41.

lique dans une gouttière percée de nombreux orifices d'où il ruisselle sur les parois internes de l'alambic en platine. Les vapeurs qui se dégagent se condensent dans un serpentin en plomb refroidi et constituent un acide faible connu sous le nom de *petites eaux*. L'acide concentré s'écoule par un siphon en platine, se refroidit dans un réfrigérant entouré d'eau et est recueilli dans des touries. A ce siphon est adapté un tube latéral qui, lorsque le niveau du liquide s'abaisse au-dessous d'une certaine limite, détermine une rentrée d'air et le démorce. L'appareil est en outre muni d'un

trop-plein qui fonctionne quand le niveau de l'acide est trop élevé dans la chaudière. La marche de l'appareil est réglée d'après la densité des petites eaux qui doivent marquer 40 à 45° B. quand l'acide contenu dans la chaudière est à 65-66° B.

Dans le but de diminuer la quantité de platine employé pour la confection de l'appareil, on emploie quelquefois des alambics dont la cuvette seule est en platine. Le chapiteau est en plomb ; il est muni à sa base d'une rigole dans laquelle plonge le rebord replié de la cuvette et est refroidi extérieurement par de l'eau. La majeure partie des petites eaux qui s'y condensent retombent dans la rigole où elles forment joint hydraulique et s'écoulent par un tube latéral.

Emballage de l'acide sulfurique. — L'acide sulfurique est en général livré au commerce dans des touries en grès de 50 à 60 litres. Pour de grandes quantités on emploie des cylindres en tôle d'une contenance de 1,500 à 2,000 litres ; l'acide sulfurique à 52° B. et au delà n'ayant pas d'action sensible sur le fer à la température ordinaire.

Purification de l'acide sulfurique du commerce. — L'acide du commerce renferme des composés nitreux, du plomb, de l'arsenic et quelquefois des matières organiques qui le colorent en noir.

Pour le purifier, on le distille dans une cornue en verre chauffée par une grille circulaire, après l'avoir additionné d'un peu de sulfate d'ammoniaque qui détruit les composés nitreux. Le plomb reste dans la cornue et les matières organiques sont brûlées avec dégagement d'acide carbonique et d'acide sulfureux.

Par simple distillation, l'arsenic n'est pas éliminé. Pour s'en débarrasser la meilleure méthode consiste à faire passer dans l'acide, chauffé vers 150°, un courant de gaz acide chlorhydrique sec ; l'arsenic est volatilisé à l'état de chlorure d'arsenic et, après l'opération, on chasse l'excès de gaz chlorhydrique par un courant d'air sec.

Applications. — L'*acide* sulfurique est employé dans presque toutes les industries, mais surtout et en quantités considérables

dans la fabrication de la soude par le procédé Leblanc, des superphosphates, de la stéarine et pour l'épuration des huiles et des pétroles.

Sulfates

Sulfates acides : $SO^2 \left\langle \begin{matrix} OM' \\ OH \end{matrix} \right.$

Sulfates neutres : $SO^2 \left\langle \begin{matrix} OM' \\ OM' \end{matrix} \right.$ ou $SO^2 \left\langle \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right\rangle M''$

Les sulfates sont en général solubles à l'exception de ceux de baryum, de calcium, de plomb et d'argent. Chauffés au rouge, ils perdent de l'anhydride sulfurique ou de l'anhydride sulfureux à l'exception des sulfates alcalins qui sont indécomposables.

Le charbon et l'hydrogène, à haute température, les transforment en sulfures, oxyde ou métal.

Les bisulfates alcalins possèdent les propriétés d'un mélange de sulfate neutre et d'acide sulfurique.

Les sulfates s'obtiennent :

Par l'action de l'acide sulfurique sur un métal, un oxyde ou un carbonate.

Par grillage ou oxydation à l'air humide des sulfures.

Par double décomposition pour les sulfates insolubles.

ANHYDRIDES SULFURIQUES

ACIDE DISULFURIQUE — $S^2O^7H^2$ ou $\begin{matrix} SO^2 \\ SO^2 \end{matrix} \left\langle \begin{matrix} OH \\ O \\ OH \end{matrix} \right.$

Propriétés. — Masse cristalline, fusible à 35°.

L'acide du commerce est en général liquide, et ne se solidifie que vers 0°. Il est huileux, brunâtre et fume à l'air. Il bout au-dessous de 100° en dégageant de l'anhydride sulfurique.

Fabrication. — *Par les schistes pyriteux.* — Le minerai, fréquemment humecté d'eau ,est abandonné en tas au contact de l'air pen-

dant plusieurs années. Le sulfure de fer s'oxyde et se transforme en un mélange de sulfate ferreux et de sulfate ferrique. On lessive la masse et le liquide, marquant 18 à 23° B., soumis à l'évaporation jusqu'à 40° B., abandonne, par le refroidissement, des cristaux de sulfate ferreux et une eau-mère qui, évaporée à consistance sirupeuse, donne, par le refroidissement, une masse dure, ocreuse, formée principalement d'un mélange de sulfate ferreux et de sulfate ferrique qu'on grille dans un four à reverbère de façon à transformer le tout en sulfate ferrique.

Par calcination le sulfate ferrique $(SO^4)^3 Fe^2$ fournit en effet une quantité d'acide sulfurique plus considérable que le sulfate ferreux $SO^4 Fe$.

$$2SO^4Fe = Fe^2O^3 + SO^3 + SO^2$$
$$(SO^4)^3Fe^2 = Fe^2O^3 + 3\,SO^3$$

La calcination se fait dans des cornues cylindriques en terre disposées dans un fourneau de galère. Il se dégage d'abord de l'eau et d'un peu d'acide sulfureux, puis, quand les vapeurs d'anhydride sulfurique apparaissent, on adapte à chaque cornue un cylindre à peu près semblable à la cornue elle-même contenant un peu d'acide sulfurique à 66° dans lequel l'anhydride sulfurique se condense.

Le résidu, constitué par de l'oxyde de fer, est vendu sous le nom de *colcothar*.

Par le bisulfate de sodium. — On fait un mélange de 100 p. de sulfate neutre de sodium et 2 p. de sulfate de calcium, on y ajoute une quantité d'acide sulfurique à 66° suffisante pour transformer le sulfate neutre en bisulfate et on distille dans des cornues en grès. Il se dégage d'abord de l'acide sulfurique aqueux, puis de l'anhydride sulfurique que l'on recueille comme précédemment dans un récipient contenant un peu d'acide à 66°.

Par l'action de l'acide sulfureux sur l'oxygène. — Procédé Winkler. — Ce procédé est basé sur la combinaison directe de l'anhydride sulfureux avec l'oxygène en présence d'asbeste platiné.

L'anhydride sulfureux et l'oxygène sont produits en faisant arriver, en mince filet, de l'acide sulfurique à 66° B. dans des cornues en terre horizontales remplies de fragments de briques ou de silex et chauffées au rouge. L'eau, l'anhydride sulfureux, l'oxygène et l'acide sulfurique non décomposé se dégagent par un tube en grès et sont conduits dans un serpentin en plomb refroidi où l'acide sulfurique et l'eau se condensent. L'anhydride sulfureux et l'oxygène sont desséchés en leur faisant traverser une tour remplie de coke arrosé d'acide sulfurique à 66°, puis sont envoyés dans des cylindres en grès remplis d'asbeste platiné disposés dans un four à moufle. L'anhydride sulfurique formé est conduit par des tuyaux en grès dans des chambres de plomb où il se condense. En le faisant absorber par de l'acide sulfurique ordinaire à 66°, on obtient de l'acide sulfurique fumant à toute concentration depuis 50 jusqu'à 85 p. 100 de SO^3, suivant la quantité d'acide sulfurique ordinaire employé.

Applications. — Fabrication des matières colorantes dérivées de l'anthracène, des dérivés sulfoniques des carbures aromatiques et du carmin d'indigo.

ANHYDRIDE SULFURIQUE — SO^3 ou $SO^2=O$

Cristaux incolores, fusibles à + 16°, souvent mélangés à un isomère à point de fusion plus élevé. Projeté dans l'eau, il s'y combine avec dégagement de chaleur.

On l'obtient en chauffant dans une cornue, à une douce chaleur, de l'acide sulfurique fumant. L'anhydride sulfurique se dégage et est condensé dans un ballon refroidi où il cristallise. On le conserve dans des vases scellés.

ACIDE THIOSULFURIQUE OU HYPOSULFUREUX — $SO^2 \begin{cases} SH \\ OH \end{cases}$

L'acide hyposulfureux est inconnu à l'état de liberté. Quand on traite une solution d'un hyposulfite par un acide, il se forme de l'acide sulfureux et se dépose de soufre.

Hyposulfites — $SO^2 \begin{cases} OM' \\ SM' \end{cases}$

Les hyposulfites alcalins sont solubles, ceux des métaux alcalino-terreux le sont peu, ceux des métaux lourds sont insolubles.

Traités par un acide, ils donnent de l'acide sulfureux et du soufre :

$$S^2O^3Na^2 = SO^3Na^2 + S$$

L'iode les transforme en tétrathionates :

$$2\,S^2O^3Ba + I^2 = BaI^2 + S^4O^6Ba$$

Le chlore en sulfates.

$$S^2O^3Na^2 + 8\,Cl + 5\,H^2O = 2SO^4NaH + 8\,HCl$$

SÉLÉNIUM — Se

Etat naturel. — Le sélénium se rencontre, associé au cuivre et au plomb, dans la *zorgite* qui est son principal minerai et dans les boues des chambres de plomb des fabriques d'acide sulfurique.

Propriétés. — Le sélénium se présente sous plusieurs modifications allotropiques :

Le *sélénium vitreux*, obtenu par refroidissement brusque du sélénium fondu ; il est noir, brillant, à cassure vitreuse.

Le *sélénium métallique*, obtenu par l'action de la chaleur sur le sélénium vitreux ; il présente l'éclat métallique et ressemble à la fonte grise.

Le sélénium bout à 664-666° en donnant des vapeurs brunes.

Ses propriétés sont les mêmes que celles du soufre.

Par oxydation il donne :

L'*anhydride sélénieux* SeO^2 en cristaux que l'eau transforme en *acide sélénieux* $SeO(OH)^2$
et l'*acide sélénique* $SeO^2(OH)^2$ sous forme d'un liquide sirupeux très avide d'eau. Avec l'hydrogène, il forme l'*acide sélénhydrique* H^2Se, gaz incolore, combustible, assez soluble dans l'eau.

TELLURE — Te

Etat naturel. — Le tellure se rencontre à l'état natif ou, associé au bismuth, au plomb ou à l'argent. Il est très rare.

Propriétés. — Il est en cristaux d'un blanc d'argent à aspect métallique. Il fond à 452°. Sa vapeur est jaune d'or.

Il brûle à l'air en donnant des fumées d'*anhydride tellureux* TeO^2.

Traité par l'acide nitrique, il se transforme en *acide tellureux* $TeO(OH)^2$ très soluble dans l'eau. Par oxydation plus avancée, il fournit l'*acide tellurique* $TeO^2(OH)^2$, sous forme de cristaux très solubles dans l'eau. Avec l'hydrogène il forme l'*acide telluryhydrique* H^2Te, gaz incolore, combustible, assez soluble dans l'eau, dont la solution, à l'air, se décompose rapidement et dépose du tellure.

MÉTALLOIDES TRIATOMIQUES

BORE — Bo

Propriétés. — Le bore se présente sous deux états :

Bore amorphe. — Poudre brun verdâtre, infusible, un peu soluble dans l'eau pure, brûlant dans l'oxygène en donnant de l'acide borique. Au rouge, il décompose l'eau; il forme avec le chlore, le brome, les acides chlorhydrique et bromhydrique des chlorure et bromure et s'unit à l'azote pour former un azoture de bore.

On l'obtient en projetant dans un creuset chauffé au rouge un mélange de 18 p. d'acide borique et 6 p. de sodium et recouvrant rapidement la masse de chlorure de sodium. La réaction terminée,

on reprend par l'eau acidulée d'acide chlorhydrique qui laisse le bore à l'état insoluble.

Bore cristallisé ou adamantin. — Octaèdres d'un jaune brun ou rouge grenat, insolubles dans l'eau, très réfringents et très durs, pouvant polir le diamant

Il possède des propriétés chimiques semblables à celles du bore amorphe. On le prépare en chauffant au rouge vif dans un creuset de charbon de cornue un mélange de 80 grammes d'aluminium et 100 grammes d'acide borique. Après son refroidissement, le creuset est tapissé d'une croûte métallique gris de fer, formée par un mélange d'aluminium et de cristaux de bore qu'on isole par des traitements successifs à la soude, à l'acide chlorhydrique, puis par un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique.

COMBINAISONS DU BORE AVEC L'OXYGÈNE

ACIDE BORIQUE (*ou* ORTHOBORIQUE) — $BO \equiv (OH)^3$

Etat naturel. — L'acide borique se rencontre à l'état de liberté dans les suffioni de Toscane, à l'état de borate de sodium dans l'eau de certains lacs des contrées volcaniques ou sous forme d'efflorescences à la surface du sol (tinkal) dans certaines régions de l'Inde et à l'état de borate de calcium en Asie Mineure.

Propriétés. — Paillettes blanches, onctueuses au toucher, contenant 43,6 p. 100 d'eau. Au rouge, il devient anhydre, éprouve la fusion ignée et, par le refroidissement, se prend en une masse vitreuse. Un litre d'eau en dissout $29^{gr},2$ à $+12^{\circ}$ et $291^{gr},16$ à l'ébullition. Il est plus soluble dans l'alcool et les acides étendus. Il est entraîné en proportion notable par la vapeur d'eau. C'est un antiseptique assez puissant.

Fabrication. — *Acide borique de Toscane.* — L'acide borique se rencontre dans certaines parties de la Toscane, à l'état de dissolution, dans l'eau de petits lacs ou *lagoni* où il est amené par des jets de vapeur ou *suffioni* qui sortent de crevasses du sol. Ces lagoni sont exploités en les entourant d'un mur de 2 mètres de

hauteur sur 10 à 12 mètres de diamètre et sont choisis de façon à se trouver en contre-bas les uns des autres. Dans le lagone supérieur on fait arriver l'eau d'un ruisseau voisin qui condense l'acide borique amené par les suffioni, puis s'écoule dans les lagoni inférieurs où elle s'enrichit jusqu'à un demi pour cent.

Cette eau, tenant en suspension des matières boueuses, est abandonnée au repos dans de vastes citernes en ciment, puis amenée dans une chaudière d'évaporation de 100 mètres de longueur sur $2^m,50$ de largeur et $0^m,20$ de hauteur. Cette chaudière est en plomb et chauffée par des suffioni. Le liquide, après l'avoir parcourue, atteint 10°B. et est envoyé dans des cuves en bois où l'acide borique cristallise.

Ainsi obtenu, il renferme en général de 20 à 30 p. 100 de matières étrangères. Pour le purifier on le traite à chaud par une solution concentrée de carbonate de sodium. Il se forme du borate de sodium qu'on fait cristalliser, puis qu'on décompose par de l'acide chlorhydrique après l'avoir dissous dans 2 p. 1/2 d'eau bouillante. L'acide borique se dépose et est soumis à une dernière cristallisation dans l'eau bouillante.

Applications. — L'acide borique est presque exclusivement employé pour la fabrication du borax.

Acides polyboriques

La formation des acides polyboriques peut s'expliquer par l'union de deux ou plusieurs molécules d'acide orthoborique avec perte d'eau. Tels sont :

L'*acide dipyroborique* $Bo(OH)^2 - O - Bo(OH)^2$
L'*acide tripyroborique* $Bo(OH)^2 - O - Bo(OH) - O - Bo(OH)^2$
. . . . . .

Ces acides sont inconnus, on ne connaît que leurs sels.

Borates

Les borates alcalins sont solubles dans l'eau, insolubles dans

l'alcool et présentent une réaction alcaline; on les obtient par l'action de l'acide borique sur les hydrates ou carbonates alcalins.

Les borates métalliques sont insolubles et s'obtiennent par double décomposition.

Les borates les plus connus sont les *métaborates* BoO^2M' et les *tétraborates* $Bo^4O^7M^2$.

MÉTALLOIDES TÉTRATOMIQUES

CARBONE

Propriétés. — Le carbone est un corps solide, infusible, insoluble dans tous les dissolvants. Il brûle à l'air en donnant de l'acide carbonique ou de l'oxyde de carbone. Il réduit un grand nombre de composés oxygénés en produisant de l'acide carbonique ou de l'oxyde de carbone. Il décompose l'eau au rouge en produisant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone. Sous l'influence de l'arc électrique, il se combine à l'hydrogène pour former de l'acétylène. Il s'unit au soufre au rouge pour former du bisulfure de carbone et, à certains métaux, pour former des carbures. A haute température il s'unit à l'azote de l'air, en présence des alcalis, pour former des cyanures.

Quant à ses propriétés physiques, elles varient avec les différentes variétés de carbones.

CHARBONS NATURELS

CHARBONS CRISTALLISÉS

Diamant. — Le diamant se rencontre dans les terrains d'alluvion provenant de la destruction des roches anciennes.

Il est en cristaux octaédriques, incolores, quelquefois jaunes, bruns, noirs, verts, roses, très réfringents, constitués par du carbone presque pur. Brûlé dans l'oxygène, il laisse 0,2 à 0,05 p. 100 de cendres formées de pyrite, d'or, de quartz, de fer oligiste. Il renferme quelquefois de petites cavités remplies de liquides ou de gaz; sa densité = 3,50 à 3,55. C'est le plus dur de tous les corps.

La *taille* du diamant comprend les opérations suivantes :

Le *clivage* destiné à faire disparaître les impuretés ou taches de sa surface ;

L'*ébrutage* qui a pour but de préparer les facettes par le frottement de deux diamants l'un contre l'autre ;

Le *polissage* qui s'effectue sur une meule d'acier recouverte de poudre de diamant.

L'unité de poids pour la vente des diamants est le carat qui vaut $0^{gr},2055$.

Reproduction du diamant. — M. Despretz ayant soumis dans le vide pendant un mois du charbon pur à l'action d'étincelles d'induction obtint de petits cristaux octaédriques noirs capables de polir le rubis.

M. Marsden ayant chauffé à haute température un mélange d'argent et de charbon de sucre obtint, après traitement de la masse par l'acide nitrique, de petits cristaux bruns octaédriques mélangés à du graphite.

Enfin M. Hannay aurait obtenu de petits cristaux de diamant en chauffant au rouge, en tubes de fer scellés, des carbures lourds de pétrole avec du sodium ou du lithium.

Graphite naturel ou plombagine. — Le graphite se rencontre dans les terrains de cristallisation. Il est en tables hexagonales noires ou gris d'acier. Il est gras au toucher et laisse sur le papier une trace noire. Il est bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. Sa densité = 2,10 à 2,27. Calciné, il donne 0,3 à 5,7 p. 100 de cendres. Oxydé par un mélange de chlorate de potassium et d'acide azotique fumant, il fournit un *oxyde graphitique* $C^{11}H^4O^5$ en lamelles micacées, jaunâtres, qui, chauffées à 280° avec de l'acide iodhydrique, donnent un oxyde hydrographitique brun se décomposant sans déflagration par la chaleur.

Le graphite est employé pour la fabrication des crayons, pour noircir la fonte, pour métalliser les moules en galvanoplastie, pour le vernissage du plomb de chasse.

CHARBONS FOSSILES

Les charbons fossiles, depuis la tourbe jusqu'à la houille et l'anthracite, résultent d'une transformation chimique plus ou moins complète de végétaux appartenant presque en totalité au groupe des cryptogames acrogènes. Ces végétaux auraient d'abord été changés en tourbe avant de produire la houille et la disparition des tissus organisés serait due à une sorte de fermentation tourbeuse; seulement la fermentation n'ayant pas toujours envahi toute la masse, les portions qui y ont échappé ont conservé la structure organisée des végétaux générateurs (Fremy).

Tourbe. — La tourbe est une substance brune ou noirâtre, spongieuse, brûlant avec une odeur désagréable et laissant de 6 à 18 p. 100 de cendres. Elle se rencontre dans les vallées arrosées par un cours d'eau et sur l'emplacement d'anciens lacs desséchés. A la surface la tourbe est jaune *mousseuse* et *légère*, puis devient brune et enfin noirâtre dans la tourbe *compacte*.

Son extraction se fait soit au louchet, soit à la drague lorsqu'elle est submergée; dans tous les cas on la fait ensuite sécher à l'air.

La tourbe, après avoir été comprimée et séchée, est utilisée comme combustible et pour la fabrication du charbon de tourbe. Pendant sa carbonisation, on recueille du carbonate d'ammoniaque, de l'esprit de bois et un goudron riche en paraffine.

Lignite. — Le lignite est noir ou brun, compact, à cassure luisante, présentant parfois la structure du bois. Il brûle sans se ramollir avec une flamme souvent fuligineuse et laisse de 4 à 10 p. 100 de cendres. Le lignite est employé comme combustible et, les espèces très pyriteuses, pour la fabrication de l'alun et du sulfate de fer.

Les variétés compactes sont utilisées comme objet de parures sous le nom de *jais* ou *jayet* et les variétés terreuses, en peinture, sous le nom de *terre d'ombre*.

Houille. — C'est le combustible des terrains secondaires et pri-

maires. La houille brûle avec une odeur bitumineuse, elle se gonfle et se ramollit par la chaleur et laisse un charbon léger plus ou moins poreux qui est le coke.

Les houilles, voisines des lignites, sont riches en oxygène, ce sont les *houilles sèches;* celles voisines de l'anthracite sont riches en hydrogène, ce sont les *houilles maigres.* Entre ces deux variétés sont les *houilles grasses* à longue ou courte flamme.

Anthracite. — L'anthracite se rencontre en couches dans les terrains antérieurs au terrain carbonifère.

C'est une roche opaque, d'un noir vitreux à éclat semi-métallique. Sa combustion est difficile et produit beaucoup de chaleur.

CHARBONS ARTIFICIELS

Graphites. — *Graphite de la fonte.* — Ce graphite se forme par le refroidissement lent de la fonte (fonte grise); on le sépare par l'action du chlore. Il ressemble au graphite naturel, mais, par oxydation, il donne un oxyde graphitique en écailles jaunes ou verdâtres ne s'agglomérant pas par la dessiccation et que l'acide iodhydrique transforme en un oxyde hydrographitique déflagrant par la chaleur.

Graphites artificiels divers. — Ces graphites prennent naissance par l'action de l'arc électrique sur le charbon de cornue ou le diamant, de l'étincelle électrique sur le méthane, de la chaleur sur l'iodure d'éthyle, le sulfure ou le chlorure de carbone, ou de l'oxyde de fer au rouge sur l'oxyde de carbone.

Charbons de bois. — Le charbon de bois conserve la forme du bois qui lui a donné naissance. Sa densité = 1,45 à 2,0. Il renferme en moyenne :

Carbone	81,8	p. 100
Hydrogène	2,1	—
Oxygène et azote	14,6	—
Cendres	1,5	—

A l'air il absorbe de 8 à 12 p. 100 d'eau.

L'acide chromique et le permanganate de potassium le transforment en acide oxalique.

Il absorbe un grand nombre de gaz et de vapeurs sans former avec eux de combinaison et les abandonne par l'action du vide ou de la chaleur.

On a utilisé cette propriété pour liquéfier certains gaz.

Les gaz ainsi emprisonnés jouissent de propriétés chimiques spéciales et donnent lieu à des réactions qui ne se produiraient que très lentement en dehors de la présence du charbon.

Il absorbe aussi certaines matières colorantes et odorantes tenues en dissolution.

Le charbon de bois s'obtient par la combustion incomplète ou la distillation du bois en vase clos. Sa composition varie avec la température à laquelle s'est effectuée la carbonisation.

A 300°, le charbon est *roux* et renferme 73 p. 100 de carbone. A 340° il en renferme 77 p. 100 et sert à la fabrication de la poudre. A 400° il renferme 80 p. 100 de carbone, c'est le charbon de bois ordinaire ; à 1500° il en renferme 96 p. 100. Suivant la nature du bois employé, la quantité de charbon obtenu, à une même température, varie de 33 à 47 p. 100 ; ce sont les bois les plus durs qui donnent le plus fort rendement.

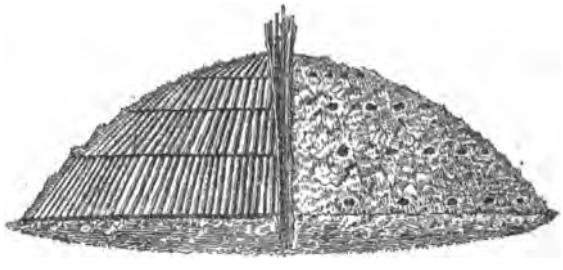


Fig. 42.

Carbonisation du bois par le procédé des forêts. — Le bois est disposé en meules de 5 à 8 mètres de diamètre et d'un volume de 25 à 40 mètres cubes que l'on recouvre de terre ou de gazon. On y met le feu en projetant des branches allumées dans la cheminée centrale formée de trois ou quatre pieux verticaux espacés de

25 à 30 centimètres. L'air pénètre par la partie inférieure qui n'a pas de revêtement et entretient la combustion qui s'effectue de bas en haut suivant un tronc de cône renversé dont les génératrices s'inclinent de plus en plus vers le sol. Au bout de huit à dix jours, les fumées deviennent claires, on recouvre le pied de la meule de terre et la carbonisation s'achève à l'aide de trous ou évents que l'on pratique dans le revêtement. L'opération terminée on bouche toutes les ouvertures et on laisse la meule se refroidir avant de la démonter pour en retirer le charbon. Dans certains pays, on fait usage de meules horizontales.

Carbonisation du bois en vase clos. — Ce procédé permet de recueillir les goudrons qui se forment pendant la carbonisation.

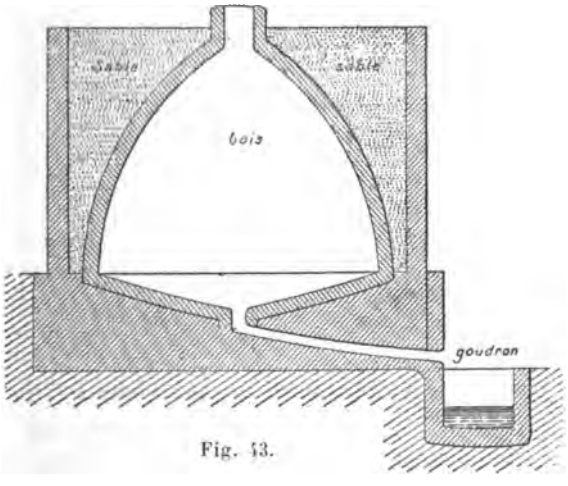


Fig. 13.

C'est ainsi que dans le département des Landes on prépare, par la carbonisation du pin maritime, le goudron destiné à la marine. Le bois est disposé à l'intérieur d'un four en maçonnerie en forme de meule établi au-dessus d'une cuvette munie d'un orifice et d'un caniveau qui conduit le goudron dans une citerne. On met le feu au bois par la partie supérieure et la carbonisation s'effectue de haut en bas. L'opération terminée, on bouche l'orifice supérieur et, par une porte ménagée à la base du four, on en retire le charbon.

Distillation du bois en vase clos. — Dans ce procédé le charbon de bois peut être considéré comme un produit secondaire, les produits principaux étant l'acide acétique et l'alcool méthylique.

Le bois est introduit dans de grands cylindres en tôle de $1^m,50$ de diamètre sur $2^m,50$ de hauteur fermés par un couvercle maintenu par un joint d'argile et muni d'un col de cygne qui le met en communication avec un barillet où se condensent les goudrons

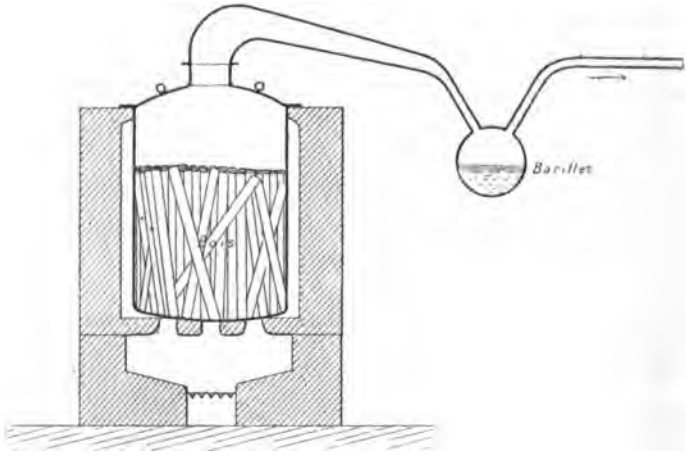


Fig. 44.

lourds. Les produits plus volatils se rendent dans un serpentin bien refroidi, à l'extrémité duquel se trouve un récipient dans lequel se réunissent les liquides condensés d'où un siphon les déverse dans une cuve voisine. Quant aux gaz, formés d'un mélange de carbures d'hydrogène, d'acide carbonique, d'hydrogène et d'oxyde de carbone, un tube les conduit sous le foyer de l'appareil où ils sont brûlés.

Au commencement de l'opération la température étant peu élevée le bois perd d'abord son eau d'hydratation et ce n'est que plus tard que distillent les eaux acides et les matières goudronneuses, alors que toute la masse du bois est portée au rouge.

On est averti de la fin de l'opération en projetant un peu d'eau

sur le col de cygne de l'alambic dont la température s'abaisse dès que la distillation est terminée. On enlève alors le col de cygne, on ferme l'orifice avec une plaque de tôle lutée à l'argile et, à l'aide d'une grue, on soulève le cylindre qu'on porte refroidir et qu'on remplace aussitôt par un autre cylindre rempli de bois. Après refroidissement complet on retire le charbon de bois qu'on soumet à un triage sur un crible pour en séparer les menus.

10 stères de bois fournissent 4 stères et demi de charbon.

Quant aux eaux acides elles sont utilisées pour la fabrication de l'acide acétique et de l'alcool méthylique. (Voir *Fabrication de l'alcool méthylique et de l'acide acétique.*)

En Angleterre la distillation du bois est en général effectuée dans des cornues ou cylindres horizontaux de $2^m,50$ de longueur sur $1^m,30$ de diamètre munis d'un tube pour le dégagement des produits volatils.

La sciure de bois ainsi que les résidus de bois de teinture ou le tan épuisé sont aussi quelquefois soumis à la distillation. On se sert alors de cylindres horizontaux dans lesquels une vis d'Archimède détermine la circulation continue du bois. Un tube vertical, placé à l'extrémité de l'appareil, permet de recueillir les produits volatils tandis qu'un second tube, placé à la partie inférieure, conduit le charbon dans un étouffoir. Ce charbon est très fin et très inflammable.

Charbon roux. — Le charbon roux s'obtient par la carbonisation du bois, à une température de 300°, dans des cylindres en fonte semblables aux cornues des usines à gaz, ou en soumettant le bois à l'action de la vapeur d'eau à deux atmosphères, surchauffée à 300°. Le rendement est de 42 p. 100. Ce charbon est employé pour la fabrication de la poudre.

Charbon de tourbe. — On le prépare comme le charbon de bois. Il est noir, friable, riche en cendres.

On l'utilise en Allemagne mêlé au coke et au charbon de bois.

Charbon platiné. — On l'obtient en faisant bouillir du charbon

de bois avec une solution de bichlorure de platine. Il possède les mêmes propriétés que la mousse de platine.

Coke. — Le coke s'obtient par la carbonisation de la houille en meules, en fours ou en vases clos.

Son aspect varie avec la nature des houilles employées. Le rendement est d'environ 65 à 75 p. 100.

Le coke renferme en moyenne :

Carbone.	91,3 p. 100
Hydrogène.	0,3 —
Oxygène et azote.	2,2 —
Cendres.	6,2 —

Carbonisation en meules. — Les meules sont rectangulaires et portent sur leur longueur quelques cheminées. On met le feu à une extrémité et on règle la combustion à l'aide d'ouvreaux pratiqués vers la base de la meule. La carbonisation terminée on recouvre les parties carbonisées de menus de houille ou de coke.

Ce procédé donne de mauvais rendements et tend à disparaître.

Carbonisation en fours. — Dans les *fours sans parois chauffées* dits, à cause de leur forme, *fours de boulanger*, l'air arrive par de petits ouvreaux placés au-dessus de la porte de façon à ne brûler que les gaz et non le coke. La houille est étalée sur la sole et le four étant chaud, par suite de l'opération précédente, la combustion s'effectue de haut en bas. Quand les flammes disparaissent à l'ouverture supérieure, on ouvre la porte et on procède au déchargement à l'aide de crochets.

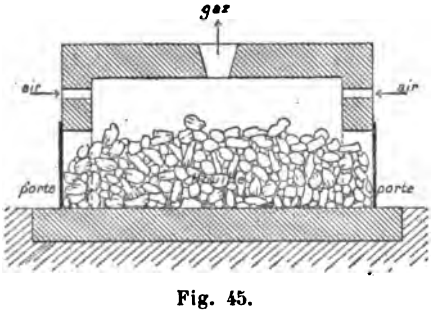


Fig. 45.

Lorsque le four est muni de deux portes en face l'une de l'autre

le déchargement peut s'effectuer d'un seul coup à l'aide d'une plaque en fonte que l'on fait avancer dans le four à l'aide d'une crémaillère. Le coke est rejeté au dehors par la seconde porte on l'éteint avec de l'eau et on procède, le plus rapidement possible, à l'enfournement d'une nouvelle charge.

Dans les *fours à parois chauffées*, les produits gazeux, avant de se rendre dans la cheminée, passent dans un carneau circulaire qui entoure le four où on les enflamme par une arrivée d'air convenable.

La carbonisation terminée, on ouvre la plaque inférieure pour retirer le coke.

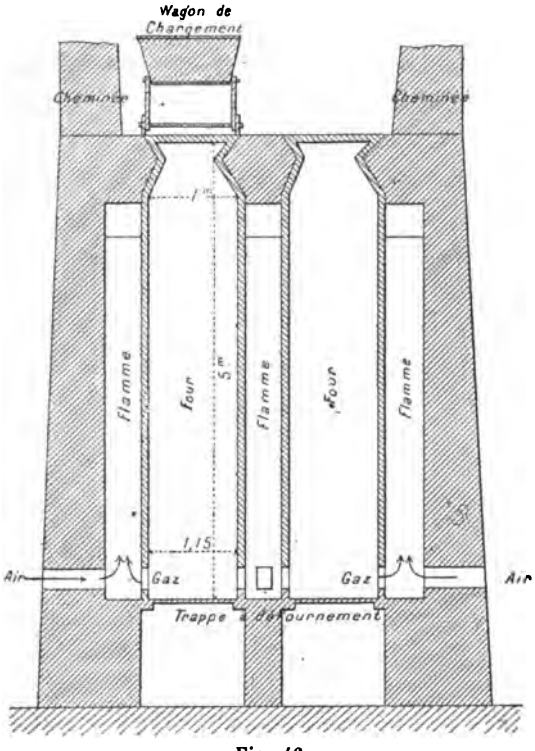


Fig. 46.

Aujourd'hui, afin de recueillir les goudrons et les eaux ammoniacales, une pompe vient puiser les gaz dans le four même, les envoie dans des appareils de condensation et les produits non condensables sont seuls brûlés dans les carneaux qui entourent le four.

Carbonisation en vase clos. — Voir *Fabrication du gaz d'éclairage.*

Charbon métallique. — Ce charbon est dur, à éclat métallique, sonore, bon conducteur de la chaleur et de l'électricité.

On l'obtient par l'action au rouge des vapeurs de sulfure de carbone sur le bois, le coton, le chanvre, le papier, etc...

Charbon de cornue. — C'est le charbon qui se dépose à la partie supérieure des cornues à gaz d'éclairage où il se forme par décomposition des carbures d'hydrogène par la chaleur. Il est dur, brillant, sonore, brûle difficilement et est bon conducteur de l'électricité.

On l'utilise pour former le pôle positif des piles Bunsen et, comme électrode, pour la production de l'arc voltaïque.

Charbons agglomérés. — *Charbon de Paris.* — Le charbon de Paris s'obtient en moulant, sous forme de petits cylindres de $0^m,10$ de longueur sur $0^m,03$ de diamètre, un mélange de 50 parties de goudron et 100 parties de poussier de charbon de bois, puis soumettant ces cylindres au rouge, à l'abri de l'air, dans des caisses en briques chauffées dans un four. Ce charbon, une fois allumé, se consume complètement sans flamme ni fumée. Il donne 15 à 20 p. 100 de cendres.

Briquettes. — Les briquettes sont fabriquées avec un mélange de menus de houille lavés et de brai que l'on comprime fortement à chaud.

Ces briquettes ne doivent pas donner plus de 6 à 7 p. 100 de cendres.

Noir de fumée. — Le *noir de fumée* est obtenu par la combustion, en présence de la plus petite quantité d'air possible, de diverses matières combustibles à bas prix, telles que les goudrons de houille, la résine, les huiles de schiste ou de pétrole, la houille, etc...

La résine, le brai, les goudrons sont brûlés dans des marmites en fonte disposées dans un four, la houille sur un foyer sans grille; dans tous les cas les fumées sont envoyées dans des chambres où le noir se dépose; l'échappement du gaz se fait par un orifice muni d'une toile grossière qui retient les dernières portions de noir entraînées.

Le *noir de lampe* est obtenu en brûlant des huiles ou des graisses communes dans des sortes de lampes à niveau constant disposées au-dessous d'un entonnoir en tôle qui conduit les fumées dans une série de sacs en toile communiquant entre eux

par des raccords en tôle. Au-dessous de chaque sac se trouve un entonnoir où s'accumule le noir.

Le noir de fumée est employé en peinture et pour la préparation de l'encre de Chine et de l'encre d'imprimerie.

Noir animal. — Le noir animal s'obtient par la carbonisation des os en vase clos. Le rendement est de 60 p. 100. Il est constitué par la matière minérale de l'os (phosphate et carbonate de calcium) mélangée de 1 dixième de son poids de carbone. L'appareil employé pour la carbonisation des os se compose d'une cornue ou cylindre vertical en fonte dans lequel sont introduits les os concassés et préalablement débarrassés de leur matière grasse. A la partie supérieure se trouve un tube qui conduit les produits volatils dans un barillet où se condensent du carbonate d'ammoniaque et une huile connue sous le nom d'*huile animale de Dippel.*

Le noir animal est employé comme décolorant principalement dans les fabriques de sucre. Il possède la propriété d'absorber les sels de chaux ainsi que diverses matières telles que le tannin, les alcaloïdes, etc.

Traité à chaud par de l'acide chlorhydrique qui dissout la matière minérale, il laisse comme résidu du carbone presque pur.

Le *noir d'ivoire*, obtenu par la calcination de l'ivoire, est employé comme couleur.

COMBINAISONS DU CARBONE

(Voir *Chimie organique.*)

SILICIUM — Se

Etat naturel. — Le silicium est l'un des éléments les plus répandus dans la nature. A l'état d'acide silicique ou de silicates on le rencontre dans tous les terrains.

Propriétés et préparation. — Il se présente sous trois états allotropiques :

Silicium amorphe. — Poudre brune. Chauffé à l'air il s'oxyde et brûle. A l'abri de l'air il se transforme au rouge en silicium graphitoïde, puis fond et cristallise. L'acide fluorhydrique seul le dissout. On l'obtient par l'action à chaud du potassium sur le fluosilicate de potassium ou le fluorure de silicium.

Silicium graphitoïde. — Lamelles d'aspect métallique possédant les mêmes propriétés que le silicium cristallisé. Il se forme par l'action de la chaleur sur le silicium amorphe.

Silicium cristallisé. — Cristaux microscopiques, brillants, très durs, fusibles vers 1200°, sa densité = 2,4. Il est inattaquable par l'acide fluorhydrique, mais se dissout dans un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique.

Les diverses variétés de silicium sont attaquables au rouge par le chlore, le brome, l'iode et l'acide chlorhydrique ; il se forme dans ce dernier cas du *silicichloroforme*, $SiHCl^3$, sous forme d'un liquide bouillant à 37°.

COMBINAISON DU SILICIUM AVEC L'HYDROGÈNE

HYDROGÈNE SILICÉ — Si^4

Gaz incolore, insoluble dans l'eau, spontanément inflammable s'il est impur ou soumis à une légère élévation de température ou à une diminution de pression.

On l'obtient, mélangé d'hydrogène, par l'action de l'acide chlorhydrique sur le siliciure de magnésium et, pur, par l'action du sodium sur l'éther siliciformique.

COMBINAISONS DU SILICIUM AVEC LE CHLORE ET LE FLUOR

TETRACHLORURE DE SILICIUM — $SiCl^4$

Liquide fumant à l'air, bouillant à 59°, décomposable par l'eau en acide chlorhydrique et silice.

On l'obtient en faisant passer un courant de chlore sec sur un mélange de silice et de charbon chauffé au rouge.

FLUORURE DE SILICIUM — $SiFl^4$

Gaz incolore, fumant à l'air, décomposable par l'eau. On l'obtient en chauffant légèrement un mélange de fluorure de calcium, de sable et d'acide sulfurique.

ACIDE FLUOSILICIQUE — $SiFl^4.2HFl$

Liquide sirupeux pouvant fournir des cristaux d'hydrate $Si\,Fl^4, 2HFl + 2H^2O$, fusibles à 19°, très déliquescents.

On l'obtient en solution aqueuse en faisant arriver sous une couche de mercure recouverte d'eau, du fluorure de silicium.

$$3\,Si\,Fl^4 + 2\,H^2\,O = 2\,(Si\,Fl^4, 2\,HFl) + Si\,O^2$$

On filtre, pour séparer la silice et évapore. Ses sels alcalins et de baryum sont très peu solubles dans l'eau, les autres sont solubles.

Les fluosilicates de magnésium, d'aluminium, de zinc, de cuivre, de fer sont employés pour durcir et colorer les pierres calcaires et leur donner l'aspect du marbre.

COMBINAISONS DU SILICIUM AVEC L'OXYGÈNE

ACIDES OU HYDRATES SILICIQUES

Les hydrates siliciques sont très nombreux et mal définis.

L'acide normal ou orthosilicique $Si\,(OH)^4$ paraît exister dans les solutions aqueuses de silice obtenues par dialyse d'une solution étendue de silicate de sodium légèrement acidulée. Ses solutions se coagulent spontanément avec le temps ou sous l'influence d'une trace de divers sels ; les acides sont au contraire sans action sur elles.

Par évaporation dans le vide ces solutions fournissent l'acide $Si\,O^2, H^2O$ sous forme d'une masse vitreuse, transparente.

Un hydrate de même composition se forme par précipitation des solutions de silicates alcalins par les acides. Par dessiccation dans le vide cet hydrate se transforme en hydrate $3SiO^2, 2H^2O$ qui, par l'action d'une température de plus en plus élevée, perd successivement de l'eau et se transforme, vers 400°, en silice anhydre. Plusieurs hydrates siliciques naturels tels que l'opale, la terre à infusoires correspondent à ces diverses compositions.

La formation de ces nombreux hydrates siliciques ou acides polysiliciques s'explique par l'union de deux ou plusieurs molécules d'acide orthosilicique avec perte d'eau.

Tels sont :

L'acide $Si(OH)^3 — O — Si(OH)^3$ ou $2SiO^2, 3H^2O$
L'acide $Si(OH)^3 — O — Si(OH)^2 — O — Si(OH)^3$ ou $3SiO^2, 4H^2O$
L'acide $SiO(OH) — O — SiO(OH)$ ou $2SiO^2, H^2O$
L'acide $SiO(OH) — O — SiO — O — SiO(OH)$ ou $3SiO^2, H^2O$

Les hydrates siliciques sont solubles dans l'acide fluorhydrique, ainsi que dans les lessives alcalines. Ils décomposent les carbonates alcalins à l'ébullition avec dégagement d'acide carbonique.

Silicates.

Leur constitution est mal établie et un grand nombre paraissent correspondre aux acides polysiliciques. Leur formule s'exprime en général par le rapport entre les quantités d'oxygène de l'acide silicique et de la base.

Un grand nombre constituent des espèces minérales importantes, tels sont : les argiles ou silicates d'aluminium hydratés, les feldspaths ou silicates doubles d'aluminium et de potassium, la serpentine ou silicate de magnésium, etc...

Les silicates alcalins fondent au rouge en un verre transparent et leur fusibilité est d'autant plus grande que la proportion de base qu'ils renferment est plus considérable.

Les silicates de calcium, d'aluminium, de magnésium sont presque infusibles. Ceux renfermant deux métaux sont toujours plus fusibles que les silicates simples correspondants.

Les silicates alcalins sont seuls solubles dans l'eau.

L'acide chlorhydrique en décompose un grand nombre avec mise

en liberté de silice. L'acide fluorhydrique les attaque tous avec formation de fluorure de silicium volatil.

Ils sont désagrégés au rouge par les carbonates alcalins et, au rouge vif, par les carbonates de calcium ou de baryum.

Les silicates alcalins s'obtiennent par fusion d'un mélange de silice et de carbonate alcalin ; les silicates métalliques par fusion d'un mélange de silice et de base.

ANHYDRIDE SILICIQUE OU SILICE — SiO^2

Propriétés. — La silice se présente sous deux formes, à l'état cristallin (quartz, tridymite, asmannite) et à l'état amorphe (agate, cornaline, onyx, silex, jaspes).

Les variétés cristallines présentent des densités variant de 2,6 à 2,2, suivant leur provenance et sont difficilement attaquables par l'acide fluorhydrique ou les solutions bouillantes de potasse.

Les variétés amorphes ont une densité voisine de 2,2, et se dissolvent facilement dans l'acide fluorhydrique ou les lessives alcalines bouillantes.

Par l'action de la chaleur les diverses variétés de silice cristallisée ou amorphe éprouvent la fusion mais très difficilement et se transforment en une matière vitreuse de densité voisine de 2,3.

Le potassium et divers métaux, en présence du charbon, réduisent la silice au rouge en silicium métallique.

Préparation. — La silice pure s'obtient en précipitant par de l'acide chlorhydrique une solution aqueuse de silicate de sodium et évaporant à sec pour chasser l'acide chlorhydrique en excès ; le résidu est lavé à l'eau, puis calciné.

Applications. — La silice est employée dans la fabrication du verre, des poteries et faïences. Certaines variétés (pierre meulière, grès. tripoli) sont employées à cause de leur dureté, d'autres (quartz, agate, améthyste, etc.) comme pierres d'ornement.

MÉTALLOIDES PENTATOMIQUES ET TRIATOMIQUES

AZOTE — Az

Etat naturel. — L'azote est très répandu dans la nature. Mélangé à l'oxygène il constitue l'air atmosphérique. Il entre dans la composition de presque tous les êtres organisés. Combiné à l'hydrogène, il forme l'ammoniaque. Avec l'oxygène il forme l'acide azotique.

Propriétés. — Gaz incolore, inodore, sans saveur. Sa densité = 0,972; poids du litre 1gr,263. Comprimé à 200 atmosphères, puis soumis brusquement à la détente, il se liquéfie.

L'eau en dissout encore $\frac{1}{50}$ de son volume.

Il est remarquable par son peu d'affinités chimiques; il n'agit à froid sur aucune substance.

Au rouge il s'unit directement à quelques éléments tels que le bore, le silicium, le magnésium, l'aluminium, le chrome, le fer, le vanadium.

Sous l'influence de l'étincelle électrique, il s'unit à l'oxygène en formant des composés nitreux, à l'hydrogène pour former de l'ammoniaque et à l'acétylène C^2H^2 pour former de l'acide cyanhydrique 2 (CAzH); ces différentes réactions sont toujours limitées par une réaction inverse.

Sous l'influence des effluves électriques les plus faibles ou même d'une différence de tension électrique telle que celle qui existe entre le sol et l'air, l'azote peut être absorbé par diverses matières organiques telles que la dextrine ou la cellulose.

Préparation. — L'azote s'obtient :

a. — Par absorption de l'oxygène de l'air par le phosphore. — On enflamme un fragment de phosphore dans un petite capsule reposant sur l'eau et on recouvre le tout d'une cloche pleine d'air.

Pour purifier le gaz on l'abandonne quelque temps en présence d'un bâton de phosphore qui absorbe les dernières traces d'oxygène, puis on y fait passer quelques bulles de chlore qui transforme les vapeurs de phosphore en chlorure de phosphore décomposable par l'eau ; avec un fragment de potasse caustique on élimine le chlore en excès et l'acide carbonique.

b.— Par absorption de l'oxygène de l'air par le cuivre au rouge.— On fait passer lentement un courant d'air sec et débarrassé de son acide carbonique dans un tube chauffé au rouge rempli de tournure de cuivre.

c. — Par l'action de la chaleur sur l'azotite d'ammonium.

$$AzO^2AzH^4 = 2Az + 2H^2O$$

La solution aqueuse de ce sel dégageant également de l'azote par l'ébullition, il suffit de chauffer un mélange de solutions d'azotite de potassium et de chlorure d'ammonium.

d. — Par la réaction du cuivre sur l'ammoniaque. — Dans un flacon de 10 litres on introduit 200 grammes environ de tournure de cuivre que l'on recouvre d'ammoniaque. Le flacon est muni d'un tube de sûreté et d'un tube de dégagement fermé par une pince. On abandonne le tout pendant un jour ou deux en agitant de temps en temps. L'oxygène de l'air contenu dans le flacon est absorbé ainsi que celui qui a pu pénétrer par le tube de sûreté. L'azote est ensuite déplacé par de l'eau et débarrassé des vapeurs d'ammoniaque par de l'acide sulfurique.

COMBINAISONS DE L'AZOTE AVEC L'HYDROGÈNE

AMMONIAQUE — AzH^3

État naturel. — L'ammoniaque se rencontre en petite quantité dans l'air et l'eau de pluie sous forme de nitrate et de carbonate, dans l'eau de mer et les eaux minérales, dans les produits volcaniques et dans toutes les matières organiques en décomposition.

Propriétés. — Gaz incolore, d'odeur suffocante et de saveur caustique. Sa densité = 0,592 ; poids du litre $0^{gr},765$.

Il se liquéfie à — 40° sous la pression ordinaire, ou, à 0°, sous une pression de 4,5 atmosphères.

Il bleuit le papier rouge de tournesol et se combine directement, sans élimination d'eau, avec les acides pour former des sels isomorphes avec ceux de potassium. Tels sont le chlorhydrate d'ammoniaque AzH^3HCl, le sulfate d'ammoniaque $(AzH^3)^2SO^4H^2$. Ampère a tenté d'expliquer le fait en admettant la présence, dans les sels ammoniacaux, d'un radical hypothétique l'*ammonium* AzH^4, fonctionnant comme un métal ; le chlorhydrate et le sulfate d'ammoniaque devenant ainsi du chlorure d'ammonium AzH^4Cl et du sulfate d'ammonium $SO^4(AzH^4)^2$.

Le gaz ammoniac se dissout dans l'eau avec élévation de température. A 0°, un litre d'eau en dissout 1049 fois son volume et 727 à + 15°. Sa solution, saturée à + 14°, en contient 36 p. 100 et a pour densité 0,8844. Elle paraît renfermer un hydrate $Az\,H^3, H^2\,O$ ou $Az\,H^4\,(OH)$ et cristallise dans un mélange réfrigérant en une masse d'aiguilles brillantes et flexibles. Par la chaleur ou dans le vide, elle perd tout son gaz.

Le gaz ammoniac se dissout également dans l'alcool et l'éther. Sous l'influence d'une température rouge ou d'une série d'étincelles électriques, il est décomposé en azote et hydrogène, mais toujours très lentement. Il ne brûle pas à l'air, mais brûle avec une flamme jaune dans l'oxygène. En présence de platine porté au rouge sombre, il forme de l'azotite d'ammonium. Il en est de même de sa solution lorsqu'on la met, au contact de l'air, en présence de noir de platine ou de tournure de cuivre à la température ordinaire.

Le chlore le décompose avec formation de chlorure d'ammonium et d'azote.

$$4AzH^3 + 3Cl = 3AzH^4Cl + Az$$

Si le chlore est en excès il se forme du chlorure d'azote.

Au rouge, en présence de charbon, il donne du cyanure d'ammonium et de l'hydrogène.

$$C + 2AzH^3 = CAz.AzH^4 + H^2$$

Il agit sur un très grand nombre de composés, avec lesquels il forme des combinaisons par simple addition ou avec élimination d'eau. Tous les corps ainsi formés peuvent être considérés comme résultant de la substitution d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène, dans une ou plusieurs molécules d'ammoniaque, par un même nombre de radicaux d'atomicité égale, d'où leur nom général d'ammoniaques composées tels sont :

La thionamide $Az^2 \begin{cases} H^2 \\ H^2 \\ (SO)'' \end{cases}$

La diphénylamine $Az \begin{cases} H \\ C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{cases}$

Il forme avec divers sels des combinaisons qui peuvent être considérées comme résultant de l'union d'un acide avec une ammoniaque composée ; tels sont :

Le sulfate de zinc ammoniacal $ZnSO^4(AzH^3)^2$ ou $Az^2 \begin{cases} H^2 \\ H^2, SO^4H^2. \\ Zn \end{cases}$

Le chloramidure de zinc $ZnCl^2(AzH^3)^2$ ou $Az^2 \begin{cases} H^2 \\ H^2\ (H\ Cl), \\ Zn \end{cases}$

Préparation. — Le gaz ammoniac s'obtient :

Par décomposition des sels ammoniacaux (sulfate, chlorhydrate ou carbonate) par la chaux vive ou éteinte.

$$SO^4(AzH^4)^2 + CaO = SO^4Ca + 2AzH^3 + H^2O$$
$$2AzH^4Cl + CaO = CaCl^2 + 2AzH^3 + H^2O$$

On introduit dans un ballon ou une bouteille en tôle un mélange de 2 parties de chlorure d'ammonium, 1 partie de sulfate d'ammonium et 4 parties de chaux en poudre. Le tube de sûreté est rempli de mercure ; on chauffe légèrement et on dessèche le gaz sur de la chaux vive.

Sa dissolution aqueuse s'obtient en faisant passer le gaz dans un flacon contenant de l'eau refroidie. Le tube qui amène le gaz doit

plonger jusqu'au fond du flacon. On l'obtient également en chauffant dans un ballon de l'ammoniaque liquide du commerce avec de la chaux; on fait passer le gaz dans un flacon laveur contenant de l'eau de chaux et on le dissout dans de l'eau comme précédemment.

Fabrication. — Dans l'industrie, l'ammoniaque s'extrait principalement des vidanges des fosses d'aisance et des eaux de condensation des usines à gaz, des fours à coke et des hauts fourneaux fonctionnant à la houille ; ainsi que des produits de la distillation des os, des déchets azotés et des vinasses de betteraves.

Extraction de l'ammoniaque des vidanges. — Les vidanges, amenées journellement dans les dépotoirs, sont déversées dans de vastes bassins creusés dans le sol, où les matières insolubles qu'elles tiennent en suspension se déposent. Lorsque toute fermentation a cessé le liquide surnageant est clair et peut être utilisé pour la fabrication de l'ammoniaque, et le résidu, abandonné au contact de l'air, se dessèche et se transforme peu à peu en une matière pulvérulente employée, comme engrais, sous le nom de *poudrette*.

Quelquefois, afin d'éviter les pertes d'ammoniaque résultant de la fermentation et l'odeur infecte qui se dégage des bassins de dépôt, les eaux vannes sont additionnées de chaux ou d'un désinfectant tel que les chlorures de fer ou d'aluminium.

Dans tous les cas, ces eaux vannes, après avoir été décantées, sont soumises à la distillation en présence de chaux qui a pour but de décomposer les sels ammoniacaux fixes qu'elles renferment.

Les appareils employés sont de forme très variable, mais sont tous basés sur les mêmes principes.

L'eau vanne, après avoir circulé dans deux réchauffeurs tubulaires, est déversée à la partie supérieure d'une colonne à plateaux qu'elle parcourt de haut en bas et où elle se dépouille de son ammoniaque libre. Vers le bas de la colonne une pompe injecte du lait de chaux qui se mélange au liquide qui ne renferme plus que des sels ammoniacaux fixes et les décompose. Le liquide

épuisé et trouble s'écoule à la base de la colonne, passe dans un débourbeur où, par suite d'un ralentissement de vitesse, il se clarifie, puis se rend entre les tubes des réchauffeurs où il se refroidit

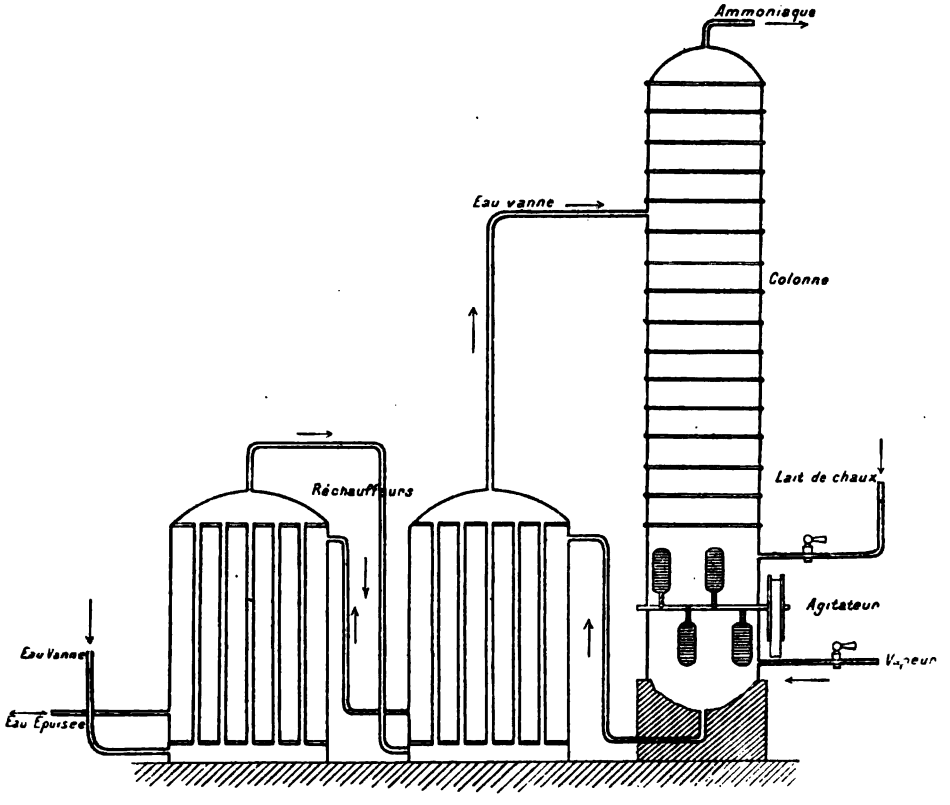


Fig. 47.

en même temps qu'il échauffe l'eau vanne qui y circule en sens inverse. Quant au gaz ammoniac il s'échappe par la partie supérieure de la colonne et est utilisé pour la fabrication de l'alcali volatil ou du sulfate d'ammoniaque.

Extraction de l'ammoniaque des eaux de condensation du gaz. — Les eaux ammoniacales obtenues lors de l'épuration du gaz d'éclairage ou la fabrication du coke métallurgique sont d'abord abandonnées au repos dans de vastes citernes. Les goudrons se déposent et le liquide clair surnageant est soumis à la distillation.

L'appareil le plus généralement employé est l'appareil Mallet.

L'eau ammoniacale est refoulée, au moyen d'une pompe, dans un analyseur tubulaire établi à la partie supérieure d'une colonne en fonte à plateaux. Par sa circulation autour des tubes de l'analyseur elle s'échauffe, puis, par un tube latéral, vient se rendre dans la colonne qu'elle parcourt dans toute sa hauteur et où elle abandonne son ammoniaque libre. De là, elle passe dans deux chaudières superposées munies d'agitateurs où elle est additionnée d'une certaine quantité de lait de chaux qui décompose les sels ammoniacaux qu'elle renferme. La première chaudière est chauffée à la vapeur directe, les vapeurs qui s'en dégagent viennent barboter dans le liquide de la deuxième chaudière, puis se rendent dans la colonne où elles rencontrent l'eau ammoniacale qu'elles épuisent en s'enrichissant, traversent l'analyseur où elles se refroidissent et abandonnent la majeure partie de la vapeur d'eau entraînée et, finalement, s'échappent par le tube adapté à la partie supérieure de l'appareil.

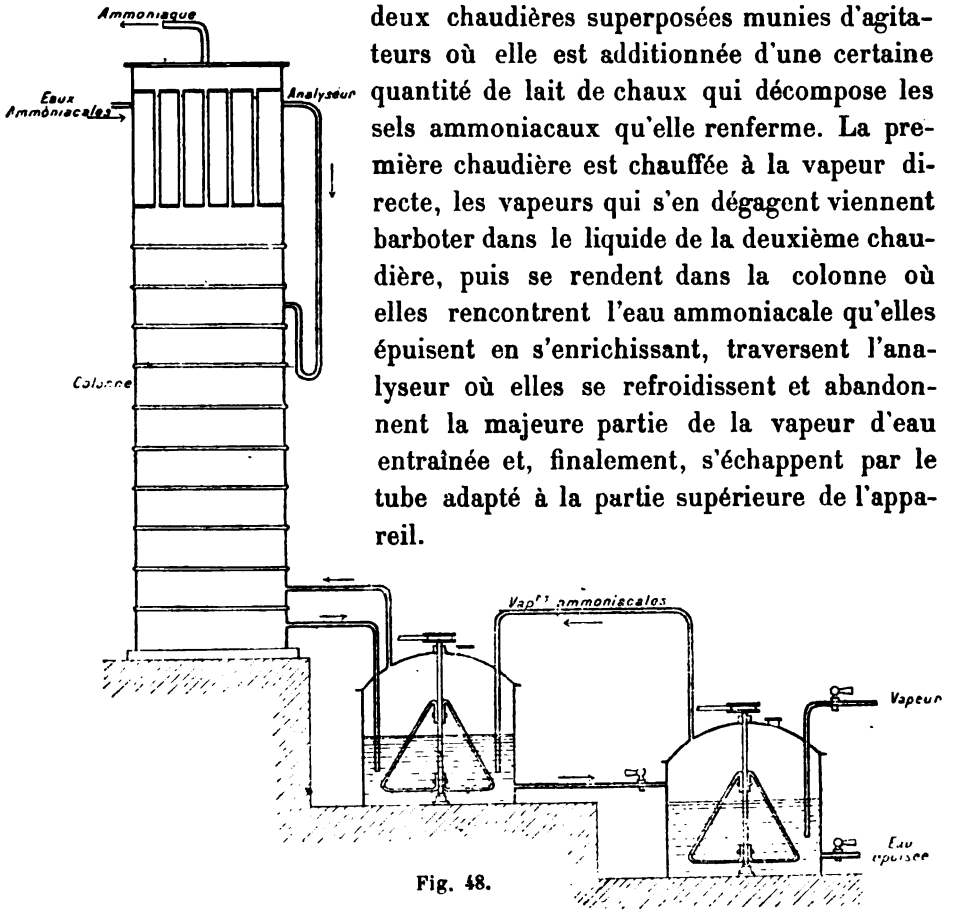


Fig. 48.

Fabrication de l'ammoniaque au moyen des déchets organiques azotés. — Les déchets de peaux, de cuirs, de laines, de cornes, etc., renfermant de 6 à 15 p. 100 d'azote, sont désagrégés par une solution de soude caustique au dixième, puis additionnés de chaux éteinte. La masse pâteuse ainsi obtenue, chauffée au rouge

dans une cornue en fonte, laisse dégager de l'ammoniaque. Le résidu, formé d'un mélange de carbonate de sodium et de carbonate de calcium, étant mis à bouillir avec de l'eau additionnée de chaux, régénère de la soude caustique pour une nouvelle opération. (L'Hôte.)

Fabrication de l'ammoniaque avec l'azote de l'air. — Parmi les nombreux procédés qui ont été proposés pour transformer industriellement l'azote de l'air en ammoniaque, le plus avantageux paraît être celui de MM. Marguerite et Sourdeval, basé sur la formation du cyanure de baryum.

Ce procédé consiste à faire passer un courant d'air dans des cornues en terre chauffées à une température de 1200 à 1400° et remplies de briquettes, formées d'un mélange de carbonate de baryum, de charbon et de brai. Environ 40 p. 100 du carbonate de baryum sont ainsi transformés en cyanure de baryum. On laisse alors refroidir les cornues jusqu'à 500° et on y envoie un courant de vapeur qui décompose le cyanure de baryum en carbonate de baryum et ammoniaque qui se dégage. Le carbonate de baryum régénéré est utilisé pour une nouvelle opération.

Fabrication de l'alcali volatil. — L'alcali volatil ou solution aqueuse d'ammoniaque s'obtient en faisant arriver le gaz ammoniac, obtenu par l'une des méthodes précédentes, dans de l'eau qui le dissout. L'alcali volatil ainsi préparé renferme des matières empyreumatiques qui le colorent en jaune, d'où son nom d'*alcali ambré*.

L'*alcali blanc* est obtenu en faisant passer le gaz ammoniac, préparé comme précédemment, à travers deux colonnes à plateaux contenant, l'une de la lessive de soude qui le caustifie et le débarrasse de la majeure partie de ses impuretés, l'autre des huiles lourdes minérales qui retiennent les produits empyreumatiques. Ainsi purifié, il va se rendre dans deux récipients clos contenant de l'eau où il se dissout.

Il est livré au commerce à diverses concentrations :

à 22° B	ou d = 0,919,	correspondant à	22 AzH^3 p. 100
à 24°	ou d = 0,905,		27 —
à 28°	ou d = 0,883		36 —

Applications. — Fabrication de la soude par le procédé Solvay, de l'orseille, de la cochenille ammoniacale. Dégraissage des laines. Obtention du froid dans les appareils Carré.

Sels ammoniacaux.

Les sels ammoniacaux sont solubles dans l'eau, cristallisables. Par la chaleur, les sels à acides volatils se subliment, à moins que l'acide ne soit réduit par l'hydrogène de l'ammoniaque comme dans l'azotate d'ammonium ; ceux à acides fixes se décomposent en dégageant de l'ammoniaque ; enfin, un grand nombre, à acides oxygénés, perdent de l'eau et se transforment en composés amidés.

Chauffés en présence d'un alcali ou de chaux, ils dégagent de l'ammoniaque. Ils s'unissent à un grand nombre de sels métalliques pour former des sels doubles.

FLUORURE D'AMMONIUM. — AzH^4Fl

Cristaux solubles dans l'eau. Sa solution aqueuse perd de l'ammoniaque, même à la température ordinaire. Il attaque le verre, même à sec et à froid, en donnant de l'ammoniaque et du fluosilicate d'ammonium.

On l'obtient par l'action de l'ammoniaque sur l'acide fluorhydrique du commerce.

Il est employé pour la gravure sur verre.

CHLORURE D'AMMONIUM — AzH^4Cl

Propriétés. — Cristaux facilement sublimables, solubles dans l'eau (32.8 p. 100 à + 10 et 77 p. 100 à l'ébullition) et dans l'alcool (12 p. 100).

Fabrication. — *Par l'action de l'acide chlorhydrique sur les eaux de condensation du gaz.* — La saturation s'effectue dans des cuves en bois, closes et disposées de façon à envoyer les gaz odorants qui se dégagent (acide sulfhydrique, produits empyreumatiques) sous un foyer où ils sont brûlés. Des goudrons se déposent et, au bout de quelques jours, le liquide clair est soumis à l'évaporation dans des chaudières en fonte, puis introduit dans des

cristallisoirs où le sel ammoniac se dépose sous forme de cristaux grenus de nuance brunâtre qu'on fait sécher dans une étuve.

Par l'action des chlorures de calcium et de fer sur les eaux de condensation du gaz. — L'eau ammoniacale est introduite dans un bassin muni d'un agitateur et est additionnée d'un mélange de chlorure de calcium et de chlorure de fer. Par double décomposition la totalité de l'ammoniaque est transformée en chlorure d'ammonium. Comme l'hydrogène sulfuré se combine au fer, on évite ainsi tout dégagement de mauvaise odeur pendant l'opération. On laisse poser, le liquide clair surnageant est soumis à l'évaporation comme précédemment et le résidu boueux, constitué par un mélange de carbonate de calcium, de sulfure de fer et d'une certaine quantité de matières goudronneuses, est passé au filtre-presse.

Par l'action du chlorure de calcium sur les eaux de distillation des os (voir *Fabrication du noir animal*). — Ces eaux, constituées en grande partie par une dissolution de carbonate d'ammonium, sont traitées par du chlorure de calcium en léger excès. Le précipité de carbonate de calcium qui se forme entraîne avec lui la majeure partie des matières goudronneuses et le liquide clair surnageant, soumis à l'évaporation, fournit des cristaux assez purs de chlorhydrate d'ammoniaque.

Épuration. — Le sel ammoniac brut, obtenu par l'une des méthodes précédentes, est d'abord soumis à une légère torréfaction sur des plaques de fonte afin d'en éliminer l'eau et de volatiliser ou carboniser la majeure partie des matières goudronneuses qu'il renferme, puis est soumis à la sublimation.

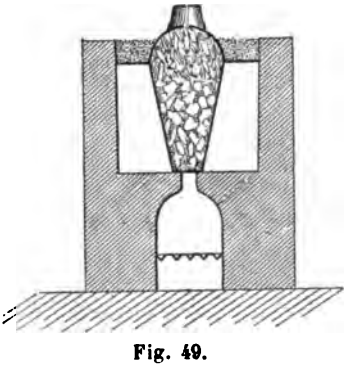


Fig. 49.

En France, cette sublimation s'effectue dans des pots en grès de 50 centimètres de hauteur sur 30 centimètres de diamètre; le sel ammoniac vient se condenser à la partie supérieure des pots et, vers la fin,

obstrue l'orifice de dégagement des gaz. Comme, pour obtenir des pains d'un poids suffisant, il faut recharger plusieurs fois les pots, on débouche l'orifice avec un vilebrequin et l'on procède à une nouvelle charge. Après trois charges successives, on laisse refroidir les pots, puis on les brise pour en retirer le sel ammoniac.

En Angleterre, on se sert de chaudières en fonte d'un à trois mètres de diamètre, fermées par un couvercle en fonte percé en son centre d'un orifice qu'on bouche avec une cheville de fer dès que les vapeurs de sel ammoniac apparaissent. L'opération terminée, on ouvre la chaudière et on en retire une calotte hémisphérique de sel ammoniac de 10 à 15 centimètres d'épaisseur.

Applications. — Le sel ammoniac est employé pour le montage des piles système Léclanché, l'étamage et la soudure des métaux.

AZOTATE D'AMMONIUM — $AzO^3(AzH^4)$

Cristaux solubles dans 1/2 p. d'eau à + 20° et en toute proportion à l'ébullition.

Sa dissolution dans l'eau produit un abaissement considérable de température. Il fond à 200° et se décompose vers 240° avec formation d'oxyde azoteux.

On le prépare en saturant de l'acide azotique par de l'ammoniaque et faisant évaporer.

Il est utilisé comme agent de réfrigération.

AZOTITE D'AMMONIUM — $AzO^2(AzH^4)$

Aiguilles très solubles dans l'eau. La chaleur le décompose en eau et azote.

On l'obtient pur par l'action de l'azotite d'argent sur le chlorure d'ammonium.

BORATES D'AMMONIUM

Les borates d'ammonium s'obtiennent par l'union directe de

l'acide borique avec l'ammoniaque. Ils sont solubles dans l'eau, cristallisables et sont utilisés pour rendre les tissus incombustibles.

CARBONATE NEUTRE D'AMMONIUM — $CO^3(AzH^4)^2$

Ce sel n'a pu être isolé et n'est connu qu'à l'état de dissolution.

CARBONATE ACIDE D'AMMONIUM — $CO^3H(AzH^4)$

Il est en cristaux solubles dans 8 p. d'eau, insolubles dans l'alcool. Sa solution, chauffée à 35°, perd de l'acide carbonique.

On l'obtient en traitant par de l'alcool le sesquicarbonate d'ammonium du commerce qui se décompose en carbonate neutre soluble et bicarbonate insoluble.

SESQUICARBONATE D'AMMONIUM — $(CO^3)^3H^2(AzH^4)^4 + 2H^2O$

Cristaux solubles dans l'eau. A l'air il s'altère en perdant de l'ammoniaque et de l'eau et se transformant en carbonate acide.

Fabrication. — Le sesquicarbonate d'ammonium du commerce s'obtient en chauffant progressivement jusqu'au rouge sombre un mélange de 1 p. de sel ammoniac brut desséché et 2 p. de craie.

Le mélange est introduit dans des cornues en fonte communiquant avec deux petites chambres en plomb dans lesquelles le carbonate d'ammonium vient se sublimer.

Ainsi obtenu, il est toujours coloré en jaune plus ou moins brunâtre. Pour le purifier, on le sublime, à basse température, en présence d'un peu d'eau, dans des chaudières en fonte surmontées d'un dôme en plomb dans lequel il se condense sous forme d'une masse blanche, translucide et fibreuse.

Applications. — Il est employé en pharmacie et dans la fabrication des pâtisseries pour faire lever les pâtes.

CHLORATE D'AMMONIUM — $ClO^3(AzH^4)$

Aiguilles très solubles dans l'eau et l'alcool.

On l'obtient par double décomposition entre le chlorate de potassium et l'hydrofluosilicate d'ammonium. Il a été utilisé comme oxydant du noir d'aniline en impression.

PHOSPHATE ACIDE D'AMMONIUM — $PhO^4H^2(AzH^4)$

Cristaux très solubles dans l'eau. La chaleur le transforme en acide métaphosphorique. On le prépare en traitant du phosphate acide de calcium par de l'ammoniaque jusqu'à saturation. On filtre et fait cristalliser.

PHOSPHATE BIBASIQUE D'AMMONIUM — $PhO^4H(AzH^4)^2$

(*Phosphate ordinaire*)

Cristaux très solubles dans l'eau, à réaction alcaline, insolubles dans l'alcool. Exposé à l'air, il perd de l'ammoniaque et se transforme en phosphate acide.

On l'obtient en traitant par de l'ammoniaque une solution concentrée de phosphate acide d'ammonium.

Il est employé pour l'épuration des jus dans les fabriques et raffineries de sucre.

PHOSPHATE D'AMMONIUM NORMAL — $PhO^4(AzH^4)^3$

Masse cristalline. Par simple exposition à l'air, il perd de l'ammoniaque.

SULFATE NEUTRE D'AMMONIUM — $SO^4(AzH^4)^2$

Cristaux très solubles dans l'eau (50 p. 100 à froid, 100 p. 100

à chaud), insolubles dans l'alcool. Il fond à 140° et se décompose vers 300° en se transformant en sulfate acide.

Fabrication. — Le gaz ammoniac, obtenu par distillation des eaux vannes ou des eaux de condensation du gaz, est envoyé directement dans un bac en bois doublé de plomb contenant de l'acide sulfurique à 52° B. Ce bac est clos et les gaz infectes qui se dégagent pendant la saturation sont refoulés, à l'aide d'une pompe, dans un four pour y être brûlés. La saturation terminée, on met le sel à égoutter sur un égouttoir en plomb, puis on le fait sécher sur des plaques de fonte chauffées par la chaleur perdue des foyers.

Le sel est gris et titre de 20 à 21 p. 100 d'azote.

Les rendements sont de 60 à 80 kilogrammes de sulfate d'ammoniaque par mètre cube d'eau de gaz à 2 à 3° B. et de 8 à 12 kilogrammes par mètre cube d'eau vanne.

Applications. — Le sulfate d'ammonium est employé pour la fabrication de l'alun ammoniacal, la préparation de l'ammoniaque et des sels ammoniacaux. L'agriculture en consomme de grandes quantités comme engrais.

SULFATE ACIDE D'AMMONIUM — $SO^4H(AzH^4)$

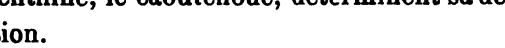
Cristaux très solubles dans l'eau et l'alcool. On l'obtient par l'action de l'acide sulfurique sur le sulfate neutre.

COMBINAISONS DE L'AZOTE AVEC LE CHLORE ET L'IODE

CHLORURE D'AZOTE — $AzCl^3$

Liquide huileux, jaunâtre, bouillant à 71°; à 96° il détone. Un grand nombre de corps, tels que le phosphore, l'arsenic, la potasse, l'essence de térébenthine, le caoutchouc, déterminent sa décomposition avec explosion.

Il se forme dans l'action du chlore sur une solution de chlorure d'ammonium.



$$AzH^4Cl + 6Cl = 4\,HCl + AzCl^3$$

IODURE D'AZOTE — AzI^3

Poudre noire, insoluble, détonant par le moindre frottement et souvent spontanément.

On l'obtient en versant de l'ammoniaque sur de l'iode pulvérisé. Il ne peut être manié qu'à l'état humide.

COMBINAISONS DE L'AZOTE AVEC L'OXYGÈNE

OXYDE AZOTEUX — Az^2O

(Anhydride hypoazoteux ou protoxyde d'azote.)

Propriétés. — Gaz incolore, inodore, de saveur légèrement sucrée. Sa densité = 1,527 ; poids du litre $1^{gr},971$. Il se liquéfie à 0°, sous une pression de 30 atmosphères, bout à — 88° et se solidifie vers — 100°. Par son évaporation rapide, il produit un abaissement de température de — 140°. A + 15°, un litre d'eau en dissout $0^{lit},778$ et un litre d'alcool $3^{lit},268$.

La chaleur et les étincelles électriques le décomposent en azote et oxygène. Au contact d'un corps en ignition il éprouve la même décomposition et fournit ainsi une atmosphère capable d'entretenir la combustion mieux que l'air ordinaire. Mélangé à de l'hydrogène, il détone au contact des corps enflammés ou de la mousse de platine.

Préparation. — L'oxyde azoteux s'obtient par décomposition ignée, vers 250°, de l'azotate d'ammonium bien sec.

$$AzO^3(AzH^4) = 2H^2O + Az^2O$$

On le débarasse du chlore et des vapeurs nitreuses qu'il pourrait renfermer par passage à travers des solutions de potasse et de sulfate ferreux.

On le prépare dans l'industrie à l'état liquide et il est livré au commerce dans des bouteilles métalliques très résistantes.

Applications.— On l'emploie comme anesthésique passager pour l'extraction des dents. C'est de tous les anesthésiques le plus inoffensif.

ACIDE HYPOAZOTEUX — Az.OH

Sa solution est peu stable et se décompose en eau et oxyde azoteux.

On l'obtient à l'état d'hypoazotite de sodium par réduction, au moyen de l'amalgame de sodium, d'une solution d'azotate de sodium.

OXYDE AZOTIQUE — AzO

(*Bioxyde d'azote ou nitrosyle.*)

Propriétés. — Gaz incolore. Sa densité = 1,033; poids du litre, 1^{gr}, 345. Il se liquéfie à — 11° sous une pression de 104 atmosphères. Un litre d'eau à + 15° en dissout 0$^{lit.}$,274.

La chaleur et les étincelles électriques le décomposent en azote et peroxyde d'azote. Il absorbe l'oxygène de l'air en donnant des vapeurs rutilantes de peroxyde d'azote. Il entretient quelques combustions, mais moins facilement que l'oxyde azoteux. Saturé de vapeurs de sulfure de carbone, il brûle avec une flamme éblouissante, riche en rayons chimiques.

Il réduit l'acide azotique en donnant du peroxyde d'azote ou de l'acide azoteux qui se dissout dans l'acide en excès en le colorant en brun ou en vert.

Avec le chlore, il forme :

Le *chlorure de nitrosyle* ou *acide chlorazoteux* AzOCl, gaz orange, liquéfiable à — 8° en un liquide jaune foncé.

Le *bichlorure de nitrosyle* ou *acide hypochlorazotique* $AzOCl^2$, gaz jaune, liquéfiable à — 7° en un liquide rouge.

Avec l'acide sulfurique il forme :

L'*anhydrosulfate de nitrosyle* ou *cristaux des chambres* $(AzO)^2 S^2O^7$.

Le *sulfate acide de nitrosyle* SO^4H (AzO) en cristaux blancs fusibles à 85-87°.

Le *sulfate neutre de nitrosyle* SO^4 $(AzO)^2$, en cristaux fusibles à 60°.

Préparation. — Le bioxyde d'azote s'obtient :

a. — Par l'action de l'acide azotique étendu sur le cuivre ou le mercure

$$3Cu + 8AzO^3H = 3(AzO^3)^2Cu + 4H^2O + 2AzO$$

Ainsi préparé il renferme un peu d'oxyde azoteux.

b. — Par l'action de l'acide azotique sur une solution bouillante de sulfate ferreux. L'acide azotique est ajouté peu à peu à l'aide d'un entonnoir à robinet. Ainsi préparé il est pur.

ANHYDRIDE AZOTEUX — Az^2O^3 ou $\begin{matrix} AzO \\ AzO \end{matrix}\!\!>\!O$

ET ACIDE AZOTEUX — AzO.OH

Propriétés. — L'anhydride azoteux est un liquide bleu indigo, bouillant vers 0° en donnant des vapeurs rutilantes. Il est peu stable et se décompose en oxyde azotique et peroxyde d'azote. Il se dissout dans l'eau et sa solution paraît renfermer l'acide azoteux AzO,OH. Avec les corps avides d'oxygène, il joue le rôle d'oxydant et le rôle de réducteur avec les corps riches en oxygène.

Préparation. — On l'obtient par l'action de l'acide nitrique (D = 1,3) sur l'anhydride arsénieux ou l'amidon. Ses vapeurs sont condensées dans un mélange réfrigérant.

AZOTITES — AzO.OM'

Les azotites alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau et l'alcool et fonctionnent comme réducteurs, ils décomposent l'iodure de potassium, décolorent le permanganate de potassium et colorent en brun les sels de fer.

On les obtient :

Par calcination au rouge des azotates ;

Par l'action des vapeurs nitreuses sur les solutions alcalines.

Par fusion d'un mélange de nitrate et de sulfite alcalin.

$$AzO^3K + SO^3K^2 = SO^4K^2 + AzO^2K$$

PEROXYDE D'AZOTE — Az^2O^4 ou $\begin{matrix} AzO^2 \\ AzO \end{matrix} \rangle O$

(*Anhydride azoteux-azotique ou acide hypoazotique.*)

Propriétés. — Liquide fumant, jaune rougeâtre, bouillant à + 22°, se solidifiant à — 9°. Sa densité = 1,451. Il est soluble dans la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme, etc... L'eau le décompose. Il agit comme oxydant et est détruit par tous les corps réducteurs. Les bases le transforment en un mélange d'azotate et d'azotite.

Préparation. — On l'obtient par calcination, dans une cornue en grès, de l'azotate de plomb cristallisé réduit en poudre et complètement desséché par une légère calcination. On le recueille dans un tube en U refroidi par un mélange réfrigérant. Ainsi préparé, il contient toujours un peu d'eau.

On l'obtient pur et cristallisé en faisant arriver dans un tube en U refroidi un mélange d'oxygène et d'oxyde azotique bien secs.

ACIDE AZOTIQUE — $AzO^2.OH$

(*Acide nitrique.*)

Etat naturel. — L'acide azotique se rencontre en petite quantité soit à l'état de liberté, soit à l'état de nitrate d'ammonium dans l'air et l'eau des pluies d'orage et, en quantités considérables, sous forme d'azotates de sodium, de potassium, de calcium, à la surface du sol dans plusieurs pays ainsi que contre les murs des caves, des étables ou des écuries.

Propriétés. — Liquide incolore, fumant à l'air, bouillant à 86°, solidifiable à — 50°. Sa densité à 15° est = 1,522 ou 49°,3 B. La lumière le décompose avec formation de peroxyde d'azote qui le colore en jaune. Au rouge il se décompose en eau, oxygène et peroxyde d'azote ; au rouge blanc en eau, oxygène et azote.

Avec l'eau il forme un hydrate $2AzO^3H + 3H^2O$, liquide incolore, inaltérable par la lumière, sa densité = 1,42 ou 42°,6 B.; il bout à 123°.

Lorsqu'on soumet à la distillation un acide de concentration quelconque, il arrive toujours un moment où le liquide resté dans la cornue présente la composition $2AzO^3H + 3H^2O$ et bout d'une façon régulière à 123°.

L'acide azotique, surtout celui qui renferme du peroxyde d'azote, est un oxydant des plus énergiques. Il est décomposé par tous les métalloïdes qu'il transforme en acides correspondants, à l'exception du chlore, du brome et de l'azote.

Au rouge, l'hydrogène le transforme en eau et azote :

$$AzO^3H + 5H = Az + 3H^2O$$

En présence de l'hydrogène naissant, il donne de l'ammoniaque.

$$AzO^3H + 8H = AzH^3 + 3H^2O$$

Il attaque tous les métaux à l'exception du titane, du tantale, de l'or et du platine, mais dans des conditions qui varient avec sa concentration et sa température ; il se dégage du bioxyde d'azote, en général mélangé de protoxyde d'azote et il se forme un azotate métallique, il transforme l'étain et l'antimoine en acides stannique et antimonique ; avec certains métaux, tels que le zinc, il se produit en outre de l'azotate d'ammonium.

$$4Zn + 9AzO^3H = 4(AzO^3)^2Zn + 3H^2O + AzH^3.$$

Mélangé à l'acide chlorhydrique, il constitue l'*eau régale* qui, d'abord incolore, se colore bientôt en jaune ; elle renferme alors du chlorure de nitrosyle AzOCl et du chlore auquel elle doit sa propriété de dissoudre l'or et le platine. L'eau régale se prépare en général en mélangeant 1 partie d'acide azotique ordinaire à 3 parties d'acide chlorhydrique.

L'acide azotique réagit sur les matières organiques de deux façons distinctes, tantôt il détermine leur oxydation, tantôt il les transforme en dérivés nitrés par substitution d'une ou plusieurs molécules de nitrosyle (AzO^2) à un ou plusieurs atomes d'hydrogène. C'est ainsi qu'il transforme la benzine C^6H^6 en mononitro-

benzine $C^6H^5(AzO^2)$ ou dinitrobenzine $C^6H^4(AzO^2)^2$, le phénol C^6H^5,OH en trinitrophénol ou acide picrique $C^6H^2(AzO^2)^3,OH$.

Nitrification. — L'acide nitrique se forme :

Par combinaison directe de l'azote et de l'oxygène de l'air.

a. — Sous l'influence d'une température très élevée déterminée par une série d'étincelles électriques ou d'un fil de platine porté à l'incandescence par un courant électrique (Cavendish, Davy). Il se forme des vapeurs rutilantes, qui, en présence d'eau ou de bases, se transforment en acide azotique. Ce qui explique la présence de cet acide dans les pluies d'orages.

b. — Par combustion dans l'air des corps gras, de l'alcool, de l'hydrogène, etc. ; l'eau condensée renferme de l'acide nitrique et surtout du nitrite d'ammonium (Chevreul, Bence, Sones).

c. — Par l'action de l'air sur des matières poreuses imprégnées de substances oxydables et de carbonates alcalins. C'est ainsi qu'en faisant passer de l'air pendant très longtemps sur des fragments de briques poreuses contenant du sulfure de fer et imprégnées de carbonate de potassium, on observe la formation de nitrate de potassium, tandis qu'avec des fragments de porcelaine ou de pierre ponce calcinée on n'obtient aucune trace de salpêtre (Cloëz). Ces faits expliquent en partie la formation, aux dépens de l'air, des nitrates dans la terre arable sous l'influence de la combustion lente des matières carbonées qu'elle renferme.

Par oxydation de l'ammoniaque. — Cette oxydation s'effectue quand on dirige un courant d'oxygène d'abord dans de l'ammoniaque, puis sur de la mousse de platine légèrement chauffée ou sur une spirale de platine portée au rouge ; il se produit dans ces conditions un mélange d'azotate et d'azotite d'ammonium (Kuhlmann). De la mousse de platine arrosée d'ammoniaque fournit également de l'azotite d'ammonium (Schœnbein). En remplaçant la mousse de platine par du cuivre, le cuivre et l'ammoniaque s'oxydent simultanément et c'est à la formation du nitrite d'ammonium qu'est due la solubilité de l'oxyde de cuivre dans la liqueur qui en effet se colore en bleu (Peligot et Schœnbein).

Par fermentation des matières organiques azotées. — La formation des nitrates est due dans ce cas à un ferment aérobie spécial ou ferment nitrique très abondant dans la terre arable ainsi que dans toutes les eaux renfermant des matières organiques (Schlœsing et Muntz). C'est à ce ferment que doit être attribuée la formation dans le sol de la majeure partie des nitrates, ainsi que la production du nitre au Pérou à la surface du sol.

Préparation. — L'acide azotique s'obtient par l'action de l'acide sulfurique sur l'azotate de potassium.

$$AzO^3K + SO^4H^2 = SO^4KH + AzO^3H$$

On introduit dans une cornue tubulée, bouchée à l'émeri, parties égales d'azotate de potassium et d'acide sulfurique à 66° B. On chauffe au bain de sable ; des vapeurs rutilantes apparaissent d'abord résultant de la décomposition de l'acide azotique par l'acide sulfurique en excès, puis l'acide distille incolore et, à la fin, réapparaissent les vapeurs rutilantes par suite d'une nouvelle décomposition de l'acide par la chaleur.

Si le salpêtre employé est pur, l'acide obtenu ne renferme que des vapeurs nitreuses et des traces d'acide sulfurique dont on le débarrasse par une nouvelle distillation ; quant aux vapeurs rutilantes on peut les expulser par un courant d'air sec traversant le liquide légèrement chauffé.

100 parties d'azotate de potassium et 96,9 parties d'acide sulfurique peuvent fournir 62,3 parties d'acide azotique $Az\,O^3\,H$.

Pour obtenir de l'acide azotique rouge, fortement chargé de vapeurs nitreuses, on opère comme précédemment en ayant soin d'ajouter au salpêtre environ 2 p. 100 d'amidon.

Fabrication. — Dans l'industrie l'acide azotique s'obtient par l'action de l'acide sulfurique sur l'azotate de sodium dont le prix est moins élevé que celui de l'azotate de potassium et qui, en outre, fournit, à poids égal, une proportion plus forte d'acide azotique, soit 74,1 p. 100 au lieu de 62,3.

La réaction a lieu en deux phases :

La première

$$AzO^3Na + SO^4H^2 = SO^4NaH + AzO^3H$$

s'effectue à une température assez basse.

La seconde

$$AzO^3Na + SO^4NaH = SO^4Na^2 + AzO^3H$$

n'a lieu au contraire qu'à une température assez élevée pouvant déterminer la décomposition d'une certaine quantité de l'acide azotique formé. Cependant comme le sulfate acide de sodium cède plus facilement son acide sulfurique que le sulfate acide de potassium, on peut assez facilement obtenir deux molécules d'acide azotique avec deux molécules d'azotate de sodium et une molécule d'acide sulfurique. Mais comme le sulfate neutre de sodium obtenu serait difficile à extraire des appareils, on ajoute toujours un excès d'acide sulfurique de façon à obtenir un sulfate encore liquide à la fin de l'opération.

Les proportions employées sont : poids égaux d'acide sulfurique à 60° B. et d'azotate de sodium. On obtient ainsi de l'acide à 40° B. ; pour obtenir l'acide à 36° B., on fait circuler dans les appareils de condensation une quantité d'eau correspondant à 26 litres pour 100 kilogrammes d'acide sulfurique à 60° B.

On introduit dans la marmite en fonte 250 kilogrammes

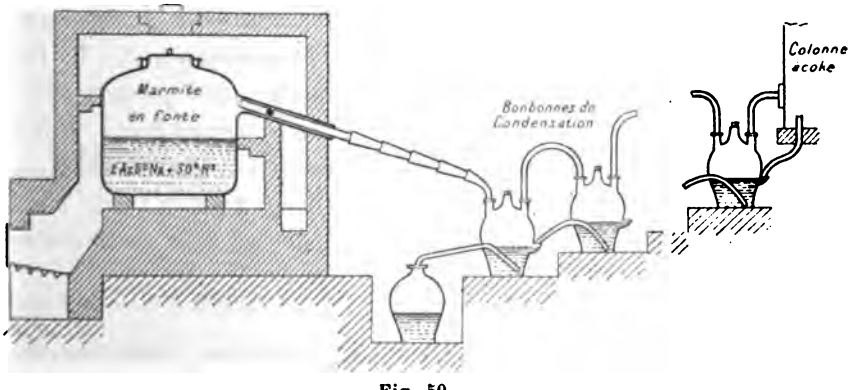


Fig. 50.

d'azotate de sodium ou salpêtre du Chili, on adapte le couvercle, puis on verse l'acide sulfurique par un petit orifice supérieur

qu'on bouche ensuite avec un tampon d'argile. Les vapeurs nitriques attaquant d'autant moins la fonte que celle-ci est plus chaude, tout l'appareil est soumis à l'action directe du feu ; seul le tube de dégagement est préservé, à l'intérieur, par un tube en grès.

On chauffe doucement en augmentant peu à peu la température ; l'opération dure 12 à 15 heures.

On vide ensuite la chaudière par le haut, ou, si le sulfate de sodium est assez liquide, on le fait couler par un orifice inférieur sur des plaques de fonte à rebords où il se solidifie. Il est ensuite utilisé pour la fabrication du sulfate de sodium.

Les vapeurs d'acide azotique qui se dégagent passent d'abord dans un long tube en poterie où elles se refroidissent, puis viennent se rendre dans une série de bombonnes en grès étagées où elles se condensent. Elles traversent finalement une colonne à coke dans laquelle coule un mince filet d'eau qui se déverse ensuite, par un tube, dans la bombonne supérieure puis dans les autres bombonnes où il s'enrichit de plus en plus. On règle le degré de l'acide d'après la quantité d'eau ajoutée dans la tour.

Comme l'acide qui se condense dans la première bombonne est impur et chargé de vapeurs nitreuses, on ne livre directement que l'acide qui s'écoule de la seconde bombonne d'où on le siphonne au fur et à mesure de sa production.

Le rendement pour 100 kilogrammes d'azotate de sodium à 95 p. 100 est de 130 kilogrammes d'acide azotique à 36° B. La perte est de 10 à 11 p. 100. L'acide azotique ainsi préparé renferme en général du peroxyde d'azote qui le colore en jaune. Pour le *blanchir*, on le fait chauffer dans des touries disposées dans un bain d'eau dont on élève la température jusqu'à 85° à l'aide d'un courant de vapeur. Les vapeurs qui se dégagent sont condensées dans une tour à coke arrosé d'eau.

Purification. — L'acide azotique du commerce renferme en général du chlore, de l'iode, de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique, du fer, du sulfate de sodium. Pour le purifier on le distille après lui avoir ajouté environ 2 p. 100 d'azotate de plomb. On le débarrasse de l'acide azoteux par une seconde distillation en

présence d'environ 1 p. 100 de bichromate de potassium ou d'azotate d'urée.

Applications. — Fabrication de l'acide sulfurique, de la nitrobenzine, de la nitroglycérine, de l'acide picrique, des fulminates, du fulmi-coton, de l'acide arsénique, des azotates métalliques, etc...

Azotates. — AzO^3M'

Les azotates sont tous solubles dans l'eau, en général insolubles dans l'alcool. Ils sont, pour la plupart, fusibles et décomposables par la chaleur ; les azotates alcalins sont transformés en azotites avec dégagement d'oxygène et d'azote ; les azotates alcalino-terreux donnent les oxydes correspondants, les azotates métalliques donnent ces mêmes oxydes ou le métal.

Chauffés en présence de corps oxydables, ils se décomposent souvent avec explosion. A une température plus ou moins élevée, ils oxydent la plupart des métalloïdes et des métaux. En présence d'acide chlorhydrique, ils donnent de l'eau régale.

On les obtient par l'action de l'acide azotique sur les métaux, les oxydes ou les carbonates métalliques.

ANHYDRIDE AZOTIQUE — Az^2O^5 ou $\left.\begin{matrix} AzO^2 \\ AzO^2 \end{matrix}\right\rangle O$

Propriétés. — Cristaux incolores, fusibles à 30°, bouillant à 47°. Il est peu stable et se décompose, surtout à la lumière, en oxygène et peroxyde d'azote. Il est très avide d'eau et oxyde très vivement un grand nombre de métalloïdes, de métaux et de matières organiques.

Préparation. — On le prépare par l'action du chlore sec sur le nitrate d'argent bien desséché et légèrement chauffé ou par déshydratation de l'acide azotique fortement refroidi, au moyen de l'anhydride phosphorique, puis distillant à basse température.

PHOSPHORE — Ph

État naturel. — Le phosphore se rencontre à l'état de phosphate de calcium dans les os et, dans le sol, en amas souvent considérables (apathite, phosphorite, coprolithes); à l'état de phosphate de magnésium et de phosphates alcalins dans le sang, l'urine ainsi que dans tous les tissus et liquides animaux et végétaux.

Propriétés. — Le phosphore se présente sous deux états allotropiques :

Phosphore ordinaire. — Il est solide, incolore ou légèrement jaunâtre, d'odeur alliacée, insoluble dans l'eau et l'alcool, soluble dans le sulfure de carbone, le chlorure de soufre, l'éther, le pétrole, la benzine, les huiles fixes et essentielles.

Sa densité à + 10° = 1,83. A la température ordinaire il est mou et flexible ; à 0°, il est cassant. Il fond à 44°,3 et bout à 278°. Il éprouve facilement le phénomène de la surfusion.

A 60°, il prend feu dans l'air ; à la température ordinaire, il s'oxyde lentement en donnant des acides phosphoreux et phosphorique et apparaît lumineux dans l'obscurité. Dans l'oxygène pur, son oxydation et sa phosphorescence sont nulles et n'apparaissent que lorsque, par diminution de pression ou par addition d'un gaz inerte, la tension de l'oxygène est ramenée à celle que ce gaz possède dans l'air, soit un cinquième d'atmosphère. Certains gaz ou vapeurs (hydrogène phosphoré, ammoniac, éthylène, sulfure de carbone, pétrole, essence de térébenthine, alcool, éther...) empêchent sa phosphorescence.

Très divisé, il s'enflamme spontanément à l'air. Dans l'oxygène pur il brûle avec une flamme très vive en produisant de l'anhydride phosphorique.

Il s'unit très vivement et souvent avec incandescence avec un grand nombre de métalloïdes et de métaux. L'azote, l'hydrogène, le carbone sont sans action sur lui.

Il est très vénéneux. Personne a proposé comme antidote l'essence de térébenthine.

Phosphore rouge. — Poudre rouge carmin, sans odeur ni saveur, insoluble dans tous les dissolvants du phosphore ordinaire ; il n'est pas vénéneux. Il fond à 260° en reproduisant le phosphore ordinaire. Il possède toutes les propriétés de ce dernier, mais à un degré beaucoup moindre, il ne s'enflamme à l'air qu'au-dessus de 250°.

Il n'est pas phosphorescent.

Il se forme par l'action de la lumière ou d'une température de 260° sur le phosphore ordinaire ou par l'action de quelques paillettes d'iode sur du phosphore ordinaire maintenu à 160 — 200° dans une atmosphère d'acide carbonique (Brodie).

Fabrication du phosphore ordinaire. — Le phosphore ordinaire s'obtient par distillation d'un mélange de charbon et d'acide phosphorique extrait des os. En Angleterre, on remplace quelquefois les os par des phosphates naturels dont le prix est moins élevé, mais qui sont plus difficiles à traiter et donnent un rendement moins élevé.

Les os frais dégraissés sont constitués par un mélange de 37 p. 100 de matière organique ou osséine et 63 p. 100 de matière minérale constituée par 82 p. 100 de phosphate tricalcique et 18 p. 100 de carbonates de calcium et de magnésium. On les traite dans de grandes cuves en bois par environ leur poids d'acide chlorhydrique à 21° B. très étendu. Après trois jours, on soutire le liquide constitué par une solution de phosphate acide de calcium et de chlorure de calcium.

$$\begin{matrix} PhO \begin{cases} O \\ O \\ O \end{cases} \begin{matrix} \rangle Ca \\ \\ \rangle Ca \\ \\ \rangle Ca \end{matrix} \\ PhO \begin{cases} O \\ O \\ O \end{cases} \end{matrix} + 4HCl = \begin{matrix} PhO \begin{cases} OH \\ OH \\ O \end{cases} \\ \\ \rangle Ca + 2CaCl^2. \\ PhO \begin{cases} O \\ OH \\ OH \end{cases} \end{matrix}$$

L'osséine bien lavée sert à la fabrication de la gélatine.

Au liquide acide obtenu, en ajoute la quantité de lait de chaux nécessaire pour saturer l'acide et obtenir du phosphate dicalcique insoluble qui se dépose

$$\begin{matrix} PhO \begin{cases} OH \\ OH \\ O \end{cases} \\ PhO \begin{cases} O \\ OH \\ OH \end{cases} \end{matrix} \Big\rangle Ca + Ca \left\langle \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right. = 2 \left[PhO \begin{cases} O \\ O \\ OH \end{cases} \Big\rangle Ca \right] + 2H^2O.$$

mais qui en réalité renferme toujours une certaine quantité de phosphate tricalcique.

Ce précipité, lavé à l'eau par décantation, est envoyé dans une cuve en bois contenant, étendu de son volume d'eau, la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour saturer toute la chaux. Il se forme du sulfate de calcium et de l'acide phosphorique qui reste dans la liqueur.

$$PhO \begin{cases} O \\ O \\ OH \end{cases} \Big\rangle Ca + SO^2 \left\langle \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right. = SO^2 \left\langle \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right\rangle Ca + PhO \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases}$$

On décante, on lave le précipité de sulfate de calcium à plusieurs reprises avec de l'eau et l'on soumet le tout à l'évaporation dans des chaudières plates en fonte doublées de plomb. A la fin, la température atteint 150°, la liqueur marque 55 à 60° B.; elle est noire et renferme 70 à 75 p. 100 d'acide phosphorique et 2 à 3 p. 100 d'acide sulfurique.

On lui ajoute 25 à 27 p. 100 de charbon en poudre et une certaine quantité d'un mélange de chaux et de silice, qui transforme une partie de l'acide phosphorique en phosphate acide qui agit comme matière inerte afin d'éviter l'entraînement de l'acide phosphorique. Ce mélange est trituré sous des meules, séché sur la sole creuse en fonte d'un four à réverbère et soumis à la distillation dans des cornues en terre horizontales.

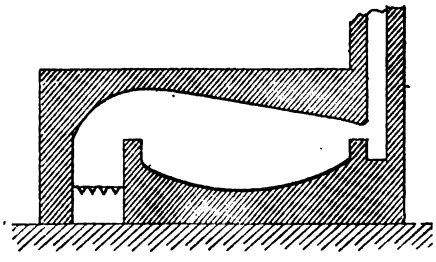


Fig. 51.

Le phosphore distille et va se rendre, par un tube coudé en fonte, dans un récipient plein d'eau où il se condense. Chaque cornue peut fournir, par opération, 40 kilogrammes de phosphore.

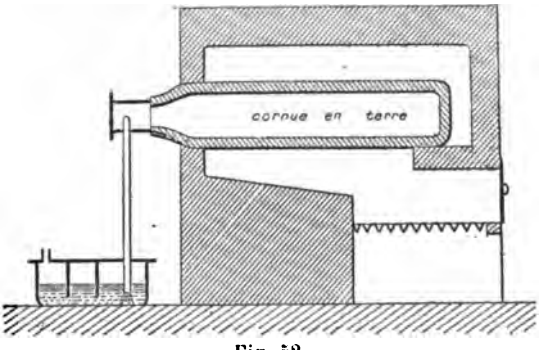


Fig. 52.

Le résidu, resté dans la cornue, ainsi que l'eau acide dans laquelle s'est condensé le phosphore, sont utilisés pour la fabrication d'engrais phosphatés.

Purification. — Le phosphore brut est noir, il renferme du phosphore rouge et diverses matières étrangères. Pour le décolorer on le fait passer à travers une couche de noir animal en grains disposée dans un cylindre chauffé au bain-marie et muni, en son milieu, d'un large tube fermé à sa base par une toile métallique. Le phosphore fondu traverse la couche de noir animal et remonte dans le tube central d'où on le siphonne.

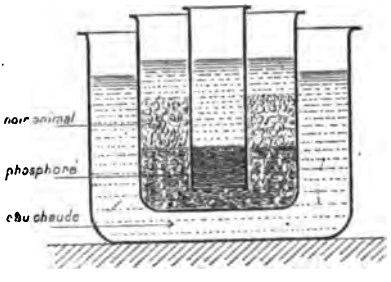


Fig. 53.

On achève sa purification par une filtration à travers une peau de chamois formant le fond d'un cylindre hermétiquement clos disposé dans un bain-marie et à l'intérieur duquel, à l'aide d'un tube communiquant avec un réservoir supérieur, on détermine une pression d'environ 4 mètres d'eau.

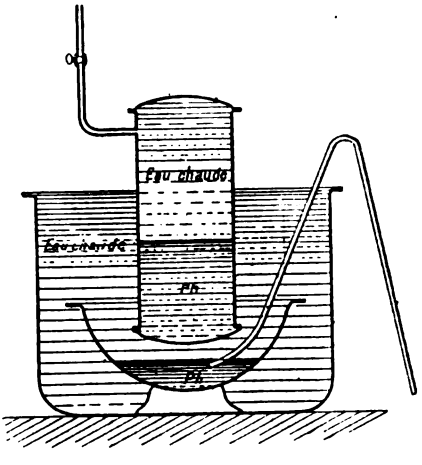


Fig. 54.

Le phosphore épuré est ensuite coulé dans des moules en tôle à section triangulaire disposés dans une bâche remplie d'eau tiède. En remplaçant l'eau tiède par de l'eau froide, la solidification a lieu et le phosphore se présente sous forme de bâtons prismatiques qu'on introduit dans des boîtes en fer blanc remplies d'eau pour le livrer au commerce.

Fig. 55.

Fabrication du phosphore rouge. — Le phosphore rouge s'obtient par l'action prolongée de la chaleur sur le phosphore ordinaire.

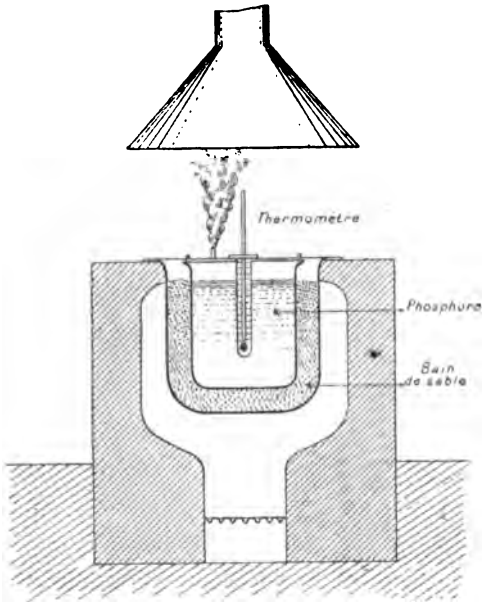


Fig. 56.

Le phosphore est introduit, sous une couche d'eau, dans une marmite en fonte chauffée au bain de sable et fermée par un couvercle muni d'un petit orifice pour le dégagement des vapeurs. On chauffe vers 100° pendant deux ou trois jours pour chasser l'eau, puis on élève peu à peu la température jusqu'à 250 et 280°. La vapeur d'eau ayant chassé l'air et celui-ci ne pouvant se renouveler, l'oxydation du phosphore est presque nulle. Au bout de douze jours, l'opération est terminée. On enlève la chaudière du feu, on en retire le phophore qu'on concasse sous l'eau, puis qu'on réduit en poudre fine au moyen d'un moulin à meules verticales tournant dans une bâche remplie d'eau.

Comme il renferme encore une certaine quantité de phosphore ordinaire, on le fait chauffer dans une chaudière avec de la lessive de soude à 15 ou 20° B. Le phosphore ordinaire est transformé

en gaz hydrogène phosphoré et hypophosphite de sodium soluble. Lorsqu'il ne se dégage plus de gaz fétides, on lave le phosphore à grande eau sur un tamis et on le fait sécher.

Applications du phosphore ordinaire. — Fabrication des allumettes chimiques et de pâtes vénéneuses pour détruire les animaux nuisibles.

Applications du phosphore rouge. — Fabrication des frottoirs pour allumettes suédoises ; l'extrémité de l'allumette ne renferme pas de phosphore, mais porte une préparation à base de chlorate de potassium, de bioxyde de plomb et de sulfure d'antimoine dont l'inflammation ne se produit que par frottement sur la surface recouverte de phosphore amorphe et de sulfure d'antimoine. On fabrique encore des allumettes, avec un mélange de phosphore amorphe et de chlorate de potassium, n'ayant pas besoin de frottoir spécial.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'HYDROGÈNE

HYDROGÈNE PHOSPHORÉ GAZEUX — PhH^3

Gaz incolore, d'odeur fétide, vénéneux, très peu soluble dans l'eau. Sa densité à 0° = 1,214 ; poids du litre = 1 gr. 52.

Mélangé à une très petite quantité d'hydrogène phosphoré liquide il s'enflamme spontanément à l'air en produisant des couronnes d'acide phosphorique. Pur il ne s'enflamme que vers 150°. Il présente avec l'ammoniaque de grandes analogies.

On l'obtient par l'action du phosphore sur les hydrates de soude ou de chaux.

$$4Ph + 3KOH + 3H^2O = 3Ph\,O \left\langle \begin{matrix} H^2 \\ OK \end{matrix} \right. + Ph\,H^3$$

On chauffe doucement dans un ballon un mélange de lessive de soude concentrée et de phosphore ou encore des boulettes de chaux

renfermant dans leur intérieur des fragments de phosphore. Il ne faut adapter le tube de dégagement que lorsque tout l'air de l'appareil a été absorbé par les premières bulles de gaz. Ainsi préparé, il est spontanément inflammable. On l'obtient également par l'action de l'eau sur le phosphure de calcium.

HYDROGÈNE PHOSPHORÉ LIQUIDE — Ph^2H^4

Liquide incolore, spontanément inflammable au contact de l'air, décomposable à + 30°, insoluble dans l'eau, facilement décomposable en hydrogène phosphoré gazeux et hydrogène phosphoré solide.

On l'obtient en décomposant du phosphure de calcium par l'eau vers 60° et dirigeant le gaz qui se dégage dans un tube refroidi où l'hydrogène phosphoré liquide se condense.

HYDROGÈNE PHOSPHORÉ SOLIDE — Ph^4H^2

Il est jaune, insoluble dans l'eau et l'alcool. Il s'enflamme à l'air vers 160°. On le prépare par décomposition du phosphure de calcium par l'acide chlorhydrique concentré.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LE CHLORE, LE BROME, L'IODE

TRICHLORURE DE PHOSPHORE — $PhCl^3$

Liquide incolore, fumant, d'odeur vive, soluble dans la benzine et le sulfure de carbone, bouillant à 73°, 8. Sa densité à 0° = 1,612. L'eau le décompose en acides phosphoreux et chlorhydrique C'est un réducteur énergique.

On le prépare par l'action du chlore sur le phosphore en grand excès maintenu sous une couche de trichlorure de phosphore provenant d'une opération précédente.

PENTACHLORURE DE PHOSPHORE — $PhCl^5$

Corps solide, blanc jaunâtre, cristallin, fumant à l'air, soluble dans le sulfure de carbone, bouillant vers 150° en se décomposant en chlore et trichlorure de phosphore. L'eau le décompose, d'abord en oxychlorure, puis en acides phosphorique et chlorhydrique.

On l'obtient par l'action du chlore en excès sur le phosphore en solution sulfocarbonique, puis évaporant.

TRIBROMURE DE PHOSPHORE — $PhBr^3$

Liquide incolore, fumant, bouillant à 175°. Sa densité = 2,92. L'eau le décompose en acides phosphoreux et bromhydrique.

On l'obtient par l'action du brome sur le phosphore en solution sulfocarbonique.

PENTABROMURE DE PHOSPHORE — $PhBr^5$

Corps solide, cristallin, jaune, fumant à l'air. Il se volatilise sans fondre. L'eau le décompose en acides phosphorique et bromhydrique.

On l'obtient par l'action du brome sur le tribromure de phosphore.

BIIODURE DE PHOSPHORE — Ph^2I^4

Prismes rouge orangé clair, solubles dans le sulfure de carbone, fusibles à 110° en un liquide rouge.

L'eau le décompose avec dégagement d'acide iodhydrique.

On l'obtient par l'action de 254 p. d'iode sur 31 p. de phosphore en solution dans le sulfure de carbone. La solution est ensuite évaporée dans un courant d'air sec.

TRIIODURE DE PHOSPHORE — $Ph\,I^3$

Cristaux rouge foncé, solubles dans le sulfure de carbone, fusibles à 55°.

L'eau le décompose en acides phosphoreux et iodhydrique.

On l'obtient par l'action de 381 p. d'iode sur 31 p. de phosphore en solution dans le sulfure de carbone, puis évaporant.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'OXYGÈNE

ACIDE HYPOPHOSPHOREUX — PhO^2H^3 ou $PhO \begin{cases} H^2 \\ OH \end{cases}$

Propriétés. — Cristaux blancs, fusibles à 17°,4. A l'air il se transforme en acide phosphoreux

$$PhO \begin{cases} H^2 \\ OH \end{cases} + O = PhO \begin{cases} H \\ (OH)^2 \end{cases}$$

La chaleur le décompose en acide phosphorique et hydrogène phosphoré spontanément inflammable.

$$2\,PhO \begin{cases} H^2 \\ OH \end{cases} = PhO{\equiv}(OH)^3 + Ph\,H^3$$

Il possède des propriétés réductrices énergiques. On l'obtient en décomposant exactement par de l'acide sulfurique une solution d'hypophosphite de baryum.

Hypophosphites. — $PhO \begin{cases} H^2 \\ OM' \end{cases}$ ou $\begin{matrix} PhO \\ PhO \end{matrix} \begin{cases} H^2 \\ O \\ O \\ H^2 \end{cases} M''$

Les hypophosphites sont très solubles dans l'eau et l'alcool faible, inaltérables à l'air lorsqu'ils sont secs; mais, à l'état de dissolution, ils s'oxydent rapidement. La chaleur les transforme en pyrophosphates avec dégagement d'hydrogène phosphoré.

$$2\left[\begin{matrix} PhO \\ PhO \end{matrix} \begin{cases} H^2 \\ O \\ O \\ H^2 \end{cases} Ba\right] = \begin{matrix} PhO \\ PHO \end{matrix} \begin{cases} O \\ O \\ O \\ O \\ O \end{cases} Ba + 2PhH^3 + H^2O$$

Ils possèdent des propriétés réductrices énergiques.

On les prépare par l'action du phosphore sur les lessives alcalines, la chaux, la baryte, ou par double décomposition.

ACIDE PHOSPHOREUX — PhO^3H^3 ou $PhO \begin{cases} H \\ (OH)^2 \end{cases}$

Masse cristalline, déliquescente, fusible à 70°,1.

La chaleur le décompose en acide phosphorique et hydrogène phosphoré non spontanément inflammable.

$$4PhO \begin{cases} H \\ (OH)^2 \end{cases} = 3PhO \equiv (OH)^3 + PhH^3$$

Il possède des propriétés réductrices énergiques.

On l'obtient par l'action des vapeurs de trichlorure de phosphore sur l'eau refroidie à 0°.

$$PhCl^3 + 3H^2O = PhO^3H^3 + 3HCl$$

Son anhydride

$$Ph^2O^3 \text{ ou } \begin{matrix} Ph \\ Ph \end{matrix} \begin{matrix} \diagup\!\!\diagdown O \\ O \\ \diagup\!\!\diagdown O \end{matrix}$$

se forme par l'action de l'air sec sur le phosphore.

Phosphites

Phosphites acides — $PhO \begin{cases} H \\ OH \\ OM' \end{cases}$

Phosphites neutres — $PhO \begin{cases} H \\ (OM')^2 \end{cases}$

Les phosphites sont insolubles à l'exception des phosphites alcalins qui sont déliquescents. Ils sont inaltérables à l'air et possèdent des propriétés réductrices. Les oxydants les transforment en phosphates.

Sous l'influence de la chaleur, les phosphites acides se trans-

forment en phosphates avec dégagement d'hydrogène phosphoré et les phosphites neutres avec dégagement d'hydrogène.

Les phosphites s'obtiennent par neutralisation de l'acide par la base ou par double décomposition.

ACIDE HYPOPHOSPHORIQUE — $Ph^2O^6H^4$ ou $\begin{array}{l} PhO = (OH)^2 \\ | \\ PhO = (OH)^2 \end{array}$

Propriétés. — Liquide incolore, inodore, inaltérable à l'air. Chauffé en présence d'acides minéraux étendus, il se dédouble en acides phosphorique et phosphoreux.

$$\begin{array}{l} PhO = (OH)^2 \\ | \\ PhO = (OH)^2 \end{array} + H^2O = PhO{\equiv}(OH)^2 + PhO \begin{cases} H \\ (OH)^2 \end{cases}$$

Les agents réducteurs et les agents oxydants, sauf le permanganate de potassium, sont sans action sur lui.

Préparation. — On l'obtient, mélangé d'acides phosphoreux et phosphorique (acide phosphatique), par l'action de l'air humide sur le phosphore à froid.

Hypophosphates

Les hypophosphates sont plus stables que les phosphites et hypophosphites, mais une température élevée les décompose.

On les obtient par neutralisation de l'acide par les bases ou par double décomposition.

ACIDE ORTHOPHOSPHORIQUE OU PHOSPHORIQUE ORDINAIRE

PhO^4H^3 ou $PhO{\equiv}(OH)^3$.

Propriétés. — Prismes transparents, fusibles à 41°,7, déliquescents, solubles dans l'eau en toutes proportions. Sa densité = 1,88.

Vers 213°, il se transforme en acide pyrophosphorique

$$2(PhO{\equiv}(OH)^3) = \begin{array}{l} PhO \\ PhO \end{array} \begin{cases} (OH)^2 \\ O \\ (OH)^2 \end{cases} + H^2O$$

et au rouge en acide métaphosphorique.

$$PhO\equiv(OH)^3 = PhO \begin{cases} O \\ OH \end{cases} + H^2O$$

Fondu avec du charbon, il donne du phosphore, de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique.

Préparation. — On l'obtient en traitant des cendres d'os (mélange d'environ 9 parties de phosphate tricalcique et 1 partie de carbonate de calcium) par la plus petite quantité possible d'acide azotique étendu, on filtre et précipite par l'acétate de plomb. Le phosphate de plomb insoluble est lavé à l'eau chaude, mis en suspension dans l'eau et décomposé par un courant d'hydrogène sulfuré. On filtre et évapore jusqu'à consistance sirupeuse en ayant soin de ne pas dépasser la température de 150°

Orthophosphates

Sels monométalliques — $PhO \begin{cases} (OH)^2 \\ OM' \end{cases}$ ou $\begin{matrix} PhO \begin{cases} (OH)^2 \\ O \end{cases} \\ PhO \begin{cases} O \\ (OH)^2 \end{cases} \end{matrix} \Big\} M''$

Sels dimétalliques — $PhO \begin{cases} OH \\ (OM')^2 \end{cases}$ ou $PhO \begin{cases} OH \\ O \\ O \end{cases} \Big\} M''$

Sels trimétalliques — $PhO \equiv (OM')^3$ ou $\begin{matrix} PhO \begin{cases} O \\ O \\ O \end{cases} \Big\} M'' \\ PhO \begin{cases} O \\ O \\ O \end{cases} \Big\} M'' \\ M'' \end{matrix}$

Les phosphates monométalliques sont tous solubles dans l'eau et présentent une réaction fortement acide. Par calcination, ils donnent des métaphosphates.

Les phosphates dimétalliques alcalins sont seuls solubles et ont une réaction légèrement alcaline, les autres sont instables. Par calcination, ils donnent des pyrophosphates.

Les phosphates trimétalliques alcalins sont solubles et peu

stables ; les autres sont insolubles, indécomposables par la chaleur et irréductibles par le charbon seul. Mais, en présence d'acide borique ou d'acide silicique, l'acide phosphorique est déplacé et réduit par le charbon.

Les phosphates s'obtiennent par neutralisation d'une solution d'acide phosphorique par une quantité calculée de base, ou par double décomposition.

Dérivés chlorés et bromés de l'acide phosphorique

CHLORURE DE PHOSPHORYLE — $PhO \equiv Cl^3$

(*Oxychlorure de phosphore.*)

Liquide fumant à l'air, bouillant à 107°,5, décomposable par l'eau en acides phosphorique et chlorhydrique.

On l'obtient par l'action ménagée de l'eau sur le perchlorure de phosphore.

$$PhCl^5 + H^2O = PhOCl^3 + 2HCl$$

On abandonne le perchlorure dans un matras où se trouve disposé un tube plein d'eau. Quand le perchlorure est liquéfié, on le rectifie.

BROMURE DE PHOSPHORYLE $PhO \equiv Br^3$

(*Oxybromure de phosphore.*)

Lamelles jaunâtres, fusibles à 55°, bouillant à 193°.

ANHYDRIDES PHOSPHORIQUES

ACIDE PARAPHOSPHORIQUE $Ph^2O^7H^4$ ou $\begin{matrix} PhO \\ PhO \end{matrix} \left\langle \begin{matrix} (OH)^2 \\ O \\ (OH)^2 \end{matrix} \right.$

(*Acide pyrophosphorique.*)

Propriétés. — Masse molle, vitreuse, semi-cristalline, soluble dans l'eau. Chauffé seul, il se transforme en acide métaphosphorique.

$$\begin{matrix} PhO \\ PhO \end{matrix} \left\langle \begin{matrix} (OH)^2 \\ O \\ (OH)^2 \end{matrix} \right. = 2 \left[PhO \left\langle \begin{matrix} O \\ OH \end{matrix} \right. \right] + H^2O$$

Chauffé avec de l'eau, il donne de l'acide orthophosphorique.

$$\begin{matrix} PhO \\ PhO \end{matrix} \left\langle \begin{matrix} (OH)^2 \\ O \\ (OH)^2 \end{matrix} \right. + H^2O = 2[PhO-(OH)^3]$$

Préparation. — On l'obtient en précipitant par l'acétate de plomb une solution de pyrophosphate de sodium obtenu par la calcination du phosphate de sodium ordinaire. On délaye dans l'eau le pyrophosphate de plomb, on le décompose par l'hydrogène sulfuré, on filtre et évapore dans le vide.

Paraphosphates ou pyrophosphates

Les pyrophosphates sont insolubles dans l'eau, à l'exception des pyrophosphates alcalins.

Ils sont irréductibles par le charbon. Chauffés à 280° en tubes scellés avec de l'eau, ils se transforment en orthophosphates.

$$\begin{matrix} PhO \\ PhO \end{matrix} \left\langle \begin{matrix} (OM')^2 \\ O \\ (OM')^2 \end{matrix} \right. + H^2O = 2 \left[PhO \left\langle \begin{matrix} (OM')^2 \\ OH \end{matrix} \right. \right]$$

On les obtient par calcination des orthophosphates dimétalliques.

$$2 \left[PhO \left\langle \begin{matrix} (OM')^2 \\ OH \end{matrix} \right. \right] = \begin{matrix} PhO \\ PhO \end{matrix} \left\langle \begin{matrix} (OM')^2 \\ O \\ (OM')^2 \end{matrix} \right. + H^2O$$

ACIDE MÉTAPHOSPHORIQUE — PhO^3H ou $PhO \left\langle \begin{matrix} OH \\ O \end{matrix} \right.$

(*Acide phosphorique vitreux.*)

Propriétés. — Corps solide, transparent, incristallisable, indécomposable par la chaleur, fusible et volatil au rouge, déliquescent. Il se dissout lentement, mais en grande quantité dans l'eau en se transformant peu à peu en acide orthophosphorique.

Préparation. — On l'obtient par l'action de l'eau sur l'anhydride phosphorique ordinaire ou par calcination des acides ortho ou pyrophosphoriques ou de leurs sels ammoniacaux.

MÉTAPHOSPHATES — $PhO \begin{cases} OM' \\ O \end{cases}$ ou $\begin{matrix} PhO \\ PhO \end{matrix} \begin{cases} O \\ O \\ O \\ O \end{cases} M''$

Les métaphosphates sont insolubles dans l'eau à l'exception des métaphosphates alcalins. Les alcalis et l'eau les transforment en orthophosphates.

On les obtient par calcination des orthophosphates monométalliques.

$$PhO \begin{cases} (OH)^2 \\ OM' \end{cases} = PhO \begin{cases} O \\ OM' \end{cases} + H^2O$$

ANHYDRIDE PHOSPHORIQUE — Ph^2O^5 ou $\begin{matrix} PhO \\ PhO \end{matrix} \begin{cases} O \\ O \\ O \end{cases}$

(*Acide phosphorique anhydre.*)

Propriétés. — Cops solide, blanc, très léger, déliquescent, volatil au rouge.

Il s'unit à l'eau avec une forte élévation de température en produisant de l'acide métaphosphorique.

$$\begin{matrix} PhO \\ PhO \end{matrix} \begin{cases} O \\ O \\ O \end{cases} + H^2O = 2 \left[PhO \begin{cases} O \\ OH \end{cases} \right]$$

Avec l'eau bouillante il donne de l'acide orthophosphorique

$$\begin{matrix} PhO \\ PhO \end{matrix} \begin{cases} O \\ O \\ O \end{cases} + 3\,H^2O = 2[PhO{\equiv}(OH)^2]$$

Il est réduit au rouge par le charbon et divers métaux.

Il agit sur un grand nombre de substances organiques en leur enlevant les éléments de l'eau.

Préparation. — On l'obtient par combustion du phosphore dans l'air ou l'oxygène secs.

On laisse tomber par un tube vertical un fragment de phosphore dans un têt en terre disposé au centre d'un ballon de verre. On enflamme le phosphore avec une tige de fer chaude, on ferme

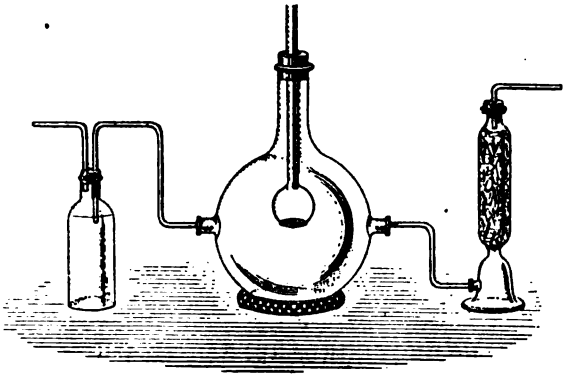


Fig. 57.

le tube avec un bouchon et, lorsque la combustion est terminée, on jette un nouveau morceau de phosphore qui prend feu, et ainsi de suite. On entretient la combustion à l'aide d'un courant d'air bien desséché fourni par une trompe soufflante ou un gazomètre.

L'anhydride phosphorique se condense sous forme de flocons dans le ballon et le flacon qui lui fait suite dans lequel il est partiellement entraîné par le courant gazeux.

L'anhydride phosphorique est utilisé dans les laboratoires comme agent de dessiccation des gaz; on en saupoudre des fragments de pierre ponce récemment calcinée qu'on place dans le tube où doit s'effectuer la dessiccation.

ARSENIC — As

Etat naturel. — L'arsénic se rencontre à l'état d'arséniosulfure de fer (mispickel), d'arséniures de nickel et de cobalt, de sulfures (orpiment, réalgar) et, en petite quantité, dans les pyrites de fer et certaines eaux minérales.

Propriétés. — Corps solide, gris d'acier, d'aspect métallique, cassant, à texture cristalline, insoluble dans l'eau. Sa densité = 5,75. Il se volatilise vers 200° sans fondre ; sa vapeur est jaune. Il s'oxyde lentement dans l'air humide. Chauffé à l'air, il se transforme en acide arsénieux en dégageant une odeur d'ail.

Il se combine directement à un grand nombre de métalloïdes et de métaux.

Préparation. — On l'obtient par distillation du mispickel ou d'un mélange d'acide arsénieux et de charbon.

COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC L'HYDROGÈNE

HYDROGÈNE ARSÉNIÉ — AsH^3

Gaz incolore, d'odeur alliacée, très vénéneux, liquéfiable à — 40° ; sa densité = 2,69.

Il brûle avec une flamme verdâtre en produisant de l'acide arsénieux ; si l'on refroidit la flamme en l'appliquant sur une plaque de porcelaine, il s'y dépose des taches d'arsenic métallique. La chaleur le décompose en hydrogène et arsenic, les oxydants en eau et acides arsénieux ou arsénique.

On l'obtient par l'action des acides chlorhydrique ou sulfurique étendus sur un alliage de zinc et d'arsenic ou en introduisant une solution d'un composé arsénical dans un appareil à hydrogène. Il est dans tous les cas mélangé à de l'hydrogène.

COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC LE BROME, LE CHLORE ET L'IODE

CHLORURE D'ARSÉNIC — $AsCl^3$

Liquide huileux, bouillant à 134°, fumant à l'air, décomposable par l'eau.

On l'obtient par l'action du chlore sur l'arsenic ou de l'acide chlorhydrique sur l'acide arsénieux.

BROMURE D'ARSENIC — $AsBr^3$.

Cristaux fusibles à + 20°, bouillant à 220°, décomposables par l'eau.

On l'obtient par l'action de l'arsenic sur le brome en solution sulfocarbonique.

IODURE D'ARSENIC — AsI^3.

Lamelles rouge-brique, fusibles et volatiles, décomposables par l'eau.

On l'obtient par l'action de l'arsenic sur l'iode en solution sulfocarbonique.

COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC L'OXYGÈNE

ACIDE ARSÉNIEUX — $As{\equiv}(OH)^3$

Il est inconnu, mais paraît exister dans les solutions aqueuses d'anhydride arsénieux.

Arsenites

Les arsenites alcalins sont solubles dans l'eau, les autres sont insolubles.

Par calcination, les arsénites alcalins donnent un arséniate et de l'arsenic qui se volatilise, les arséniates métalliques laissent un résidu d'oxyde ou de métal.

Les arsenites alcalins s'obtiennent par l'action directe des alcalis sur l'anhydride arsénieux, les autres par double décomposition.

ANHYDRIDE ARSÉNIEUX — As^2O^3 ou $\begin{matrix} As \\ As \end{matrix}\!\!\left\langle\begin{matrix} O \\ O \\ O \end{matrix}\right.$

Propriétés. — Corps solide, blanc, inodore, vénéneux, d'aspect *vitreux* lorsqu'il vient d'être sublimé, mais devenant peu à peu

opaque et *porcelainé*, par suite de sa transformation en petits octaèdres microscopiques. La chaleur et la pulvérisation activent cette tranformation.

L'anhydride vitreux dissous dans l'acide chorhydrique dépose des cristaux octaédriques dont la formation est accompagnée d'une lueur visible dans l'obscurité. Avec l'anhydride porcelainé il n'y a pas de dégagement de lumière.

L'eau dissout 4 p. 100 d'anhydride vitreux et 1,25 p. 100 d'anhydride porcelainé.

Les agents oxydants le transforment, en présence d'eau, en acide arsénique. Le chlorure stanneux, l'acide phosphoreux, l'hydrosulfite de sodium et plusieurs métaux le réduisent à froid ; le charbon, l'hydrogène, le cyanure de potassium le réduisent au rouge.

Fabrication. — L'anhydride arsénieux encore appelé *acide arsenieux*, *arsenic blanc*, *arsenic*, s'obtient, comme produit principal, dans le grillage du mispickel et, comme produit secondaire, dans le grillage des minerais de nickel et de cobalt.

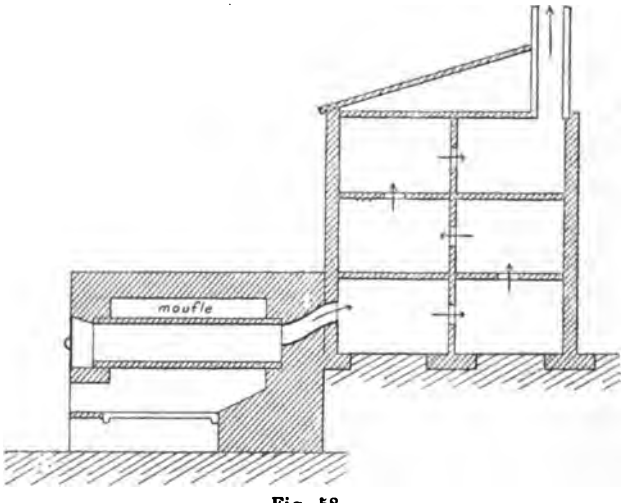


Fig. 58.

Le minerai pulvérisé est grillé dans un grand moufle en terre

et l'acide arsénieux vient se condenser dans une chambre à compartiments sous forme de farine ou fleurs d'arsenic.

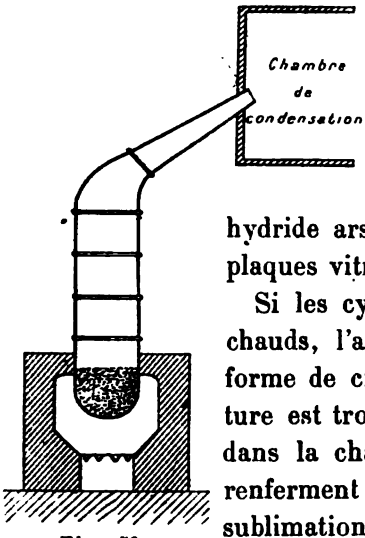


Fig. 59.

On le purifie par sublimation dans des chaudières en fonte surmontées de cylindres en fonte ou en tôle sur les parois desquels l'anhydride arsénieux se condense sous forme de plaques vitreuses.

Si les cylindres en fonte ne sont pas assez chauds, l'anhydride arsénieux s'y dépose sous forme de cristaux ; si au contraire la température est trop élevée, les vapeurs se condensent dans la chambre. Lorsque les fleurs d'arsenic renferment du soufre, on les mélange, avant la sublimation, avec de la potasse.

Applications. — Fabrication de l'acide arsénique, des verts de Scheele et de Schweinfurt, du savon de Bécœur (savon blanc 320 p., anhydride arsénieux 320 p., carbonate de potassium sec 120 p., chaux en poudre 40 p., camphre 10 p.) ; on l'emploie pour le chaulage des blés et en médecine.

ACIDE SULFARSÉNIEUX — $As{\equiv}(SH)^3$

Il est inconnu, on ne connaît que ses sels :

Les *sulfarsénites* — $As \equiv (SM')^3$

Les *métasulfarsénites* — $As \begin{cases} S \\ SM \end{cases}$

Les *pyrosulfarsénites* — $\begin{matrix} As \\ As \end{matrix} \begin{cases} (SM')^2 \\ S \\ (SM')^2 \end{cases}$

Les sulfarsénites alcalins s'obtiennent en dissolvant du trisulfure d'arsenic As^2S^3 dans le sulfure correspondant.

Leurs solutions sont jaunes ; quand on les concentre elles se

décomposent en sulfarséniate soluble et hyposulfarsénite insoluble. Les sulfarsénites insolubles s'obtiennent par double décomposition.

Les pyrosulfarsénites sont ceux qui se forment le plus généralement.

ACIDE ARSÉNIQUE — $AsO \equiv (OH)^3$

Propriétés. — Cristaux incolores, déliquescents, très solubles dans l'eau. Ses solutions sont caustiques et vénéneuses.

Chauffé à 140°, il se transforme en

Acide pyroarsénique $\begin{matrix} AsO \\ AsO \end{matrix} \left\langle \begin{matrix} (OH)^2 \\ O \\ (OH)^2 \end{matrix} \right.$

et, vers 200-205° en

Acide métarsénique $AsO \left\langle \begin{matrix} O \\ OH \end{matrix} \right.$

L'hydrogène sulfuré le réduit d'abord en acide arsénieux, puis précipite du trisulfure d'arsenic mélangé de soufre. L'acide chlorhydrique bouillant le décompose en chlore et chlorure d'arsenic.

Fabrication. — L'acide arsénique s'obtient par l'action de l'acide azotique sur l'anhydride arsénieux.

Dans de petits récipients en grès contenant 50 kilogrammes d'acide nitrique, et dont le couvercle est percé d'une ouverture à volet, on introduit peu à peu 60 à 70 kilogrammes d'anhydride arsénieux. A l'aide d'un jet de vapeur, on détermine la réaction qui s'entretient ensuite d'elle-même. Les vapeurs nitreuses qui se dégagent sont envoyées dans une série de bonbonnes à condensation dont la dernière communique avec une tour à coke. Les 2/3 de l'acide sont ainsi régénérés. Dès que l'acide arsénique produit ne décolore plus l'indigo, on le soutire, il est sirupeux et renferme 75 p. 100 d'anhydride arsénique. Abandonné quelque temps à l'air, il cristallise.

Applications. — L'acide arsénique est employé dans l'impression des tissus et la fabrication de la fuchsine.

Arséniates. — Les arséniates monométalliques sont solubles, les

autres insolubles, à l'exception des arséniates alcalins. Par calcination, les arséniates monométalliques se transforment en métarséniates, les arséniates dimétalliques en pyroarséniates et les arséniates trimétalliques se décomposant en anhydride arsénieux, oxygène et arséniure.

Chauffés avec un corps réducteur, ils donnent de l'arsenic ou un arséniure.

Les arséniates alcalins s'obtiennent par addition à l'acide d'une quantité calculée de base, les autres par double décomposition.

ANHYDRIDE ARSÉNIQUE — As^2O^5 ou $\begin{matrix} AsO \\ AsO \end{matrix} \Big\langle \begin{matrix} O \\ O \\ O \end{matrix}$

Masse blanche presque insoluble dans l'eau avec laquelle elle se combine lentement pour former de l'acide arsénique.

Il fond au rouge et se décompose au rouge blanc en anhydride arsénieux et oxygène.

On l'obtient par calcination au rouge de l'acide arsénique.

ACIDE SULFARSÉNIQUE — $AsS{\equiv}(SH)^3$

Il est inconnu, on ne connaît que ses sels :

Les *sulfarséniates*..... — $AsS = (SM')^3$

Les *métasulfarséniates*. — $AsS \Big\langle \begin{matrix} S \\ SM' \end{matrix}$

Les *pyrosulfarséniates*.. — $\begin{matrix} AsS \\ AsS \end{matrix} \Big\langle \begin{matrix} (SM')^2 \\ S \\ (SM')^2 \end{matrix}$

Les pyrosulfarséniates alcalins s'obtiennent par l'action du sulfure arsénique ou pentasulfure d'arsenic As^2S^5 sur les solutions de sulfure ou d'hydrates alcalins ou par l'action de l'hydrogène sulfuré sur les solutions des arséniates.

Les autres sont insolubles et s'obtiennent par double décomposition.

Les sulfarséniates et métasulfarséniates prennent naissance par la décomposition des pyrosulfarséniates.

COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC LE SOUFRE

BISULFURE D'ARSENIC — As^2S^2
(*Réalgar.*)

Le réalgar se rencontre, sous forme de prismes rhomboïdaux obliques, en Transylvanie, au Japon et dans le voisinage des volcans.

Il se présente sous la forme d'une masse rouge, vitreuse, fusible, volatile. Il brûle à l'air en donnant des anhydrides sulfureux et arsénieux.

On l'obtient par fusion, d'un mélange de 2 parties d'anhydride arsénieux et 1 partie de soufre ou par distillation d'un mélange de pyrite et de mispickel.

Il est utilisé en pyrotechnie et, mélangé de chaux, il sert pour la confection d'une pâte employée pour l'épillage des peaux de mouton.

TRISULFURE D'ARSENIC = As^2S^3
(*Orpiment.*)

On le rencontre surtout en Perse et en Chine. Il se présente sous forme de masses cristallines jaune-orange, fusibles, volatiles vers 700°. Il brûle à l'air en donnant des anhydrides sulfureux et arsénieux. Il s'unit facilement aux sulfures alcalins et alcalino-terreux pour former des sulfarsénites.

On l'obtient en sublimant un mélange de 7 parties d'anhydride arsénieux et 1 partie de soufre ou par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une solution chlorhydrique d'acide arsénieux.

Il est employé comme matière colorante dans l'impression des tissus.

PENTASULFURE D'ARSENIC — As^2S^5

Corps jaune, fusible et sublimable dans un gaz inerte. Avec les hydrates et sulfures alcalins il forme des sulfarséniates.

On l'obtient par fusion du trisulfure d'arsenic avec du soufre.

ANTIMOINE — Sb

Etat naturel. — L'antimoine se rencontre dans la nature à l'état d'oxyde Sb^2O^3 et surtout de sulfure Sb^2S^3 ou *stibine* qui est son principal minerai.

Propriétés. — Métal blanc bleuâtre, cassant et facile à pulvériser, fusible à 425°. Sa densité = 6,71.

L'air et l'eau sont sans action sur lui à la température ordinaire. Projeté dans l'air à l'état fondu, il brûle en donnant de l'oxyde d'antimoine.

Il s'unit directement au chlore, au brome, à l'iode.

L'acide nitrique le transforme en acide antimonique, l'acide sulfurique à chaud en sulfate d'antimoine avec dégagement d'acide sulfureux, l'acide chlorhydrique ne l'attaque que très difficilement, l'eau régale le dissout facilement.

Par électrolyse de ses solutions concentrées il se présente sous forme amorphe ; il est alors explosif par le choc ou la chaleur.

Fabrication. — Le sulfure d'antimoine brut est introduit dans des cylindres en terre dont le fond est percé d'un orifice par lequel le sulfure fondu s'écoule et vient se rendre, débarrassé de sa gangue, dans des creusets où il se solidifie.

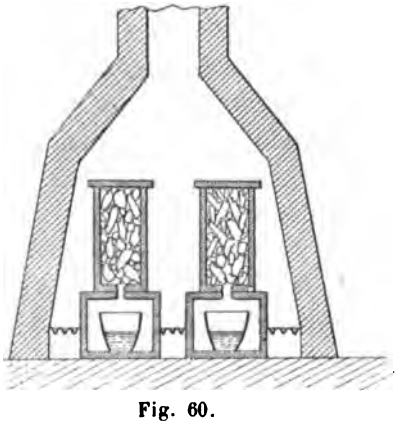


Fig. 60.

L'*antimoine cru* ainsi obtenu est pulvérisé, puis soumis au grillage sur la sole d'un four à réverbère où il se transforme en oxyde et antimoniate d'oxyde d'antimoine en même temps que des *fumées* d'oxyde d'antimoine, toujours mélangées d'acide arsénieux, se dégagent et sont envoyées dans des chambres

de condensation. Après le grillage, le minerai est mélangé de charbon et de carbonate de sodium et chauffé dans des creusets disposés sur la sole d'un four à réverbère. L'oxyde d'antimoine est réduit et le sulfure, non transformé, cède son soufre au carbonate de sodium pour former du sulfure de sodium. Le métal obtenu porte le nom de *régule d'antimoine*, on le purifie par une seconde fusion en présence d'un mélange de carbonate de sodium et de salpêtre qui le débarrassent du soufre et des métaux étrangers qu'il peut renfermer.

Quant aux *fumées*, soumises à un traitement semblable, elles fournissent un antimoine plus ou moins arsénifère qu'on emploie pour la fabrication des caractères d'imprimerie.

Applications. — Il est employé pour la fabrication de divers alliages pour caractères d'imprimerie et la confection de divers ustensiles de ménage; obtenu en poudre fine par précipitation de ses solutions par le zinc ou le fer, il est utilisé pour bronzer les métaux ou le plâtre sous le nom de *noir d'antimoine*.

COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC L'HYDROGÈNE

HYDROGÈNE ANTIMONIÉ — SbH^3

Gaz incolore, inodore. Il brûle avec une flamme verdâtre en produisant de l'oxyde d'antimoine; si l'on refroidit la flamme en l'appliquant sur une plaque de porcelaine, il s'y dépose des taches d'antimoine métallique. La chaleur le décompose en antimoine et hydrogène. Les acides azotique, sulfurique, la potasse le décomposent.

On le prépare par l'action des acides chlorhydrique ou sulfurique étendus sur un alliage de zinc et d'antimoine. On l'obtient plus pur par l'action de l'amalgame de sodium sur une solution concentrée de trichlorure d'antimoine (Humpert).

COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC LE CHLORE, LE BROME, L'IODE

TRICHLORURE D'ANTIMOINE — $SbCl^3$
(*Beurre d'antimoine.*)

Masse cristalline, butyreuse, fusible à 73°,2, bouillant à 214°,5, soluble dans l'acide chlorhydrique, déliquescente, décomposable par l'eau avec formation d'oxychlorure SbOCl ou *poudre d'Algaroth* qu'un excès d'eau transforme en oxyde Sb^2O^3.

On l'obtient par dissolution de l'oxyde ou du sulfure d'antimoine dans l'acide chlorhydrique concentré, on évapore et soumet le résidu à la distillation.

PENTACHLORURE D'ANTIMOINE — $SbCl^5$

Liquide jaunâtre, fumant à l'air, décomposable par l'eau avec formation d'acide antimonique.

On le prépare par l'action du chlore sec sur l'antimoine en poudre, légèrement chauffé.

TRIBROMURE D'ANTIMOINE — $SbBr^3$

Masse cristalline, fusible à 90°, bouillant à 275°, décomposable par l'eau.

On l'obtient par l'action du brome sur l'antimoine.

TRIIODURE D'ANTIMOINE — SbI^3

Aiguilles rouges, solubles dans le sulfure de carbone, décomposables par l'eau.

On l'obtient par l'action de l'antimoine en poudre sur l'iode en solution sulfocarbonique.

COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC L'OXYGÈNE

ACIDE ANTIMONIEUX — $Sb \equiv (OH)^3$

Il est inconnu.

ANHYDRIDE ANTIMONIEUX OU OXYDE D'ANTIMOINE

Sb^2O^3 ou $\begin{matrix} Sb \\ Sb \end{matrix} \begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagdown O \\ O \\ \diagdown\!\!\!\diagup O \end{matrix}$

Cristaux octaédriques ou prismatiques, très peu solubles dans l'eau et l'alcool, solubles dans l'acide chlorhydrique, l'acide tartrique ou les alcalis. Par la chaleur il devient jaune et fond au rouge. Chauffé à l'air, il brûle et se transforme en peroxyde d'antimoine Sb^2O^4.

On l'obtient cristallisé en chauffant de l'antimoine dans un tube traversé par un courant d'air.

On l'obtient par voie humide en ajoutant une solution chlorhydrique de chlorure d'antimoine à une solution bouillante de carbonate de sodium. En opérant à froid, on obtient l'acide $Sb \begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagdown O \\ \diagdown\!\!\!\diagup OH \end{matrix}$ auquel correspondent les *antimonites* $SbO(OM')$.

ACIDE ANTIMONIQUE — SbO^4H^3 ou $SbO \equiv (OH)^3$

Précipité blanc, très peu stable, un peu soluble dans l'eau. On l'obtient par l'action de l'eau sur le pentachlorure d'antimoine.

ACIDE PYROANTIMONIQUE — $Sb^2O^7H^4$ ou $\begin{matrix} SbO \\ SbO \end{matrix} \begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagdown O\ H)^2 \\ (O \\ \diagdown\!\!\!\diagup (OH)^2 \end{matrix}$

Il est peu stable et se transforme facilement en acide **méta-antimonique**. On l'obtient par l'action des acides sur les **pyro-antimo-**

niates ; ceux-ci sont également peu stables et insolubles dans l'eau à l'exception de ceux de potassium et d'ammonium.

Le *pyroantimoniate de potassium* (*méta-antimoniate*) $Sb^2O^7K^4$ s'obtient en fondant de l'acide antimonique avec trois fois son poids de potasse dans un creuset d'argent, reprenant la masse par de l'eau et évaporant dans le vide. Il est soluble dans les liqueurs alcalines. Traité par l'eau ou l'alcool, il se dédouble en potasse et *pyroantimoniate acide* (*béta-antimoniate*) $Sb^2O^7K^2H^6$, bH^2O, peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau à 50°. On l'obtient plus facilement en fondant avec son poids de carbonate de potassium le produit de la déflagration de l'antimoine avec le salpêtre et lavant la masse à l'eau froide.

ACIDE MÉTA-ANTIMONIQUE — SbO^3H ou $SbO \begin{cases} \diagup\!\diagup O \\ \diagdown OH \end{cases}$

Poudre jaunâtre, insoluble dans l'eau et l'ammoniaque, soluble dans la potasse et l'acide chlorhydrique concentré. On l'obtient par l'action de l'eau régale sur l'antimoine.

Ses sels sont insolubles à l'exception de ceux des métaux alcalins.

Le *méta-antimoniate* ou *antimoniate de potassium* SbO^3K s'obtient en faisant déflagrer au rouge dans un creuset un mélange de 1 partie d'antimoine en poudre et 4 parties de salpêtre. On reprend la masse fondue par de l'eau et le sel reste sous forme d'une poudre blanche soluble dans l'eau bouillante, en laissant un résidu d'*antimoniate acide* $Sb^4O^{11}K^2$. La solution évaporée laisse un résidu gommeux répondant à la formule $2SbO^3K + 5H^2O$.

ANHYDRIDE ANTIMONIQUE — Sb^2O^5 ou $\begin{matrix} SbO \\ SbO \end{matrix} \begin{cases} \diagup\!\diagup O \\ \diagdown O \\ \diagup\!\diagup O \end{cases}$

Poudre jaunâtre, insoluble dans l'eau et les acides. Au rouge il se transforme en peroxyde Sb^2O^4.

On l'obtient par calcination de l'acide antimonique.

PEROXYDE D'ANTIMOINE — Sb^2O^4

Poudre blanche devenant jaune par la chaleur, infusible. Calciné avec des bases il donne un mélange d'antimonite SbO^2 M′ et d'antimoniate SbO^3 M′. On l'obtient par calcination à l'air de l'antimoine ou de son sulfure.

COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC LE SOUFRE

PROTOSULFURE D'ANTIMOINE — Sb^2S^3

Le sulfure naturel ou *stibine* est en prismes très fragiles d'un gris d'acier, à éclat métallique. Purifié par fusion, il porte le nom d'*antimoine cru*.

On l'obtient hydraté, sous forme d'un précipité orange, par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une solution acide d'antimoine ; chauffé, il perd son eau, devient noir et cristallin ; il se dissout dans les sulfures alcalins avec lesquels il forme des sulfosels ou sulfoantimonites solubles dans l'eau qui, avec la plupart des sels métalliques, donnent des précipités diversement colorés.

Kermès. — Le kermès est formé d'un mélange de sulfure d'antimoine et d'un peu d'antimonite de sodium.

On l'obtient en faisant bouillir une solution de 128 parties de carbonate de sodium dans 1280 parties d'eau avec 6 parties de sulfure d'antimoine pulvérisé (Cluzel). Après un quart d'heure d'ébullition, on filtre la liqueur qui, par le refroidissement, laisse déposer le kermès sous forme d'une poudre brune.

Il est employé en médecine.

Soufre doré d'antimoine. — On le prépare par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une solution d'émétique. Le précipité, de nuance orange, est recueilli sur une toile, lavé et séché à la température ordinaire. La liqueur filtrée, bouillie avec de l'oxyde

d'antimoine, régénère de l'émétique qui rentre dans la fabrication.

Il est employé pour colorer le caoutchouc.

OXYSULFURES D'ANTIMOINE

Il en existe plusieurs de composition variable, suivant leur mode de préparation :

Verre d'antimoine. — On l'obtient par grillage imparfait, puis fusion du sulfure d'antimoine.

Vermillon d'antimoine. — On le prépare par addition d'une solution d'hyposulfite de sodium ou de calcium, obtenue par lessivage des charrées de soude, à une solution de chlorure d'antimoine préparée en faisant dissoudre du sulfure d'antimoine grillé dans de l'acide chlorhydrique. On chauffe peu à peu jusqu'à 50°, le vermillon se dépose avec une couleur rouge vif, on le lave à l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, puis à l'eau pure et on le fait sécher à basse température.

Il est employé dans l'impression des tissus et la fabrication des papiers peints.

PENTASULFURE D'ANTIMOINE — Sb^2S^5.

Précipité jaune orange, décomposable par la chaleur en soufre et trisulfure d'antimoine, il est soluble dans les sulfures alcalins avec lesquels il forme des sulfoantimoniates. On l'obtient par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une solution acide de pentachlorure d'antimoine.

BISMUTH — Bi

Etat naturel. — Le bismuth se rencontre à l'état natif, de carbonate (*bismuthite*) et de sulfure (*bismuthine*), toujou rs associé à d sulfures de fer et de cuivre.

Propriétés. — Métal blanc, brillant, très cassant, facilement cristallisable en octaèdres. Sa densité = 9,8. A froid, il ne s'oxyde que lentement au contact de l'air et l'oxydation n'est que superficielle ; au rouge, il se transforme en protoxyde. L'eau privée d'air est sans action sur lui.

Les acides chlorhydrique et sulfurique froids ne l'attaquent que très lentement; l'acide nitrique, l'eau régale, l'acide sulfurique chaud le dissolvent rapidement. Allié aux métaux, il leur communique une grande fusibilité.

Fabrication. — *Avec le bismuth natif.* — Le minerai, dont la gangue est quartzeuse, est fondu dans des cylindres inclinés d'où, par un petit orifice inférieur, le métal s'écoule dans une chaudière en fonte. On le débarrasse des métaux étrangers par une nouvelle fusion en présence de salpêtre.

Avec le carbonate de bismuth. — Le minerai est épuisé par de l'acide chlorhydrique et la liqueur obtenue est additionnée de fer qui précipite le bismuth sous forme d'une poudre noire qui, après dessiccation à l'abri de l'air dans une étuve, est fondue dans un creuset sous une couche de charbon (A. Carnot).

Avec le sulfure de bismuth. — Le minerai, réduit en poudre, est d'abord grillé, puis mélangé avec 3 p. 100 de charbon et un fondant formé de sel de soude et de spath-fluor. Le tout est introduit sur la sole concave d'un four à reverbère; on brasse le mélange et, au bout de deux heures, on procède à la coulée. La masse fondue se sépare en trois couches : au fond est un culot de bismuth, au-dessus une matte composée de sulfure de bismuth et de cuivre, enfin une scorie vitreuse contenant tout le fer du minerai.

Raffinage. — Les corps étrangers que renferme le bismuth du commerce ne peuvent être éliminés que successivement.

Le cuivre, par fusion du bismuth avec un seizième de son poids d'un mélange de 8 parties de cyanure de potassium supposé pur et 3 parties de soufre (Smith).

L'arsenic, l'antimoine et le soufre par fusion du bismuth avec

un dixième de son poids de salpêtre ; on reprend par l'eau qui dissout les sulfate, arséniate et antimoniate de potassium formés.

Enfin le fer est éliminé par fusion du métal en présence de chlorate de potassium additionné d'un peu de carbonate de potassium (Tamm).

Applications. — Allié au plomb et à l'étain, il fournit des alliages employés pour la confection des clichés de gravure et de typographie à cause de leur facile fusibilité et surtout de leur propriété de se dilater en se solidifiant, ce qui permet d'obtenir des reproductions d'une grande perfection.

COMBINAISONS DU BISMUTH AVEC LE CHLORE

BICHLORURE DE BISMUTH — Bi^2Cl^4

Masse cristalline, noire, fusible, décomposable par l'eau. On le prépare par l'action ménagée du chlore sur le bismuth fondu ou par réduction du trichlorure de bismuth.

TRICHLORURE DE BISMUTH — $BiCl^3$

Masse cristalline blanche, fusible vers 225 ou 230°, volatile, déliquescente. Un excès d'eau le décompose avec formation d'oxychlorure insoluble Bi OCl. On l'obtient par l'action du chlore en excès sur le bismuth fondu. Le trichlorure distille et se solidifie dans le récipient.

COMBINAISONS DU BISMUTH AVEC L'OXYGÈNE

HYDRATE BISMUTHEUX — $Bi \equiv (OH)^3$

Poudre blanche, insoluble, que la chaleur transforme en oxyde anhydre Bi^2O^3. On l'obtient par précipitation à froid d'un sel de bismuth par un alcali.

PROTOXYDE DE BISMUTH — Bi^2O^3

Poudre jaune pâle, insoluble dans l'eau. On l'obtient par oxydation du métal à l'air, ou par précipitation à l'ébullition d'un sel de bismuth par un alcali.

ACIDE BISMUTHIQUE — $BiO^2(OH)$

Poudre rougeâtre, soluble dans la potasse bouillante. A 120° il se transforme en anhydride bismuthique.

On l'obtient par addition d'azotate de bismuth à de la soude en fusion. On reprend par l'eau bouillante et on le purifie par des lavages à l'acide nitrique froid et à l'eau.

ANHYDRIDE BISMUTHIQUE — Bi^2O^5

Poudre brune, décomposable vers 150° avec dégagement d'oxygène. On l'obtient en chauffant à 120° de l'acide bismuthique.

Sels de Bismuth

AZOTATE NEUTRE DE BISMUTH — $(AzO^3)^3Bi + 5\ ^1/_2\ H^2O$

Propriétés. — Cristaux transparents, déliquescents, fusibles à + 26°, décomposables à 120°, solubles dans l'eau chargée d'acide nitrique, chlorhydrique, acétique, etc. Un excès d'eau le décompose en sel basique et acide nitrique.

Préparation. — On l'obtient par l'action directe de l'acide nitrique sur du bismuth bien débarrassé d'arsenic, d'antimoine et de soufre par fusion préalable avec du salpêtre.

SOUS-AZOTATE DE BISMUTH

(*Sous-nitrate de bismuth.*)

Propriétés. — Poudre cristalline blanche, anhydre à 105°, décomposable vers 260°, insoluble dans l'eau.

Préparation. — Du bismuth pulvérisé est ajouté peu à peu et en excès à de l'acide nitrique de densité = 1,26. On filtre et évapore aux deux tiers. Les cristaux obtenus sont triturés avec quatre fois leur poids d'eau et le tout est versé dans 20 parties d'eau bouillante additionnée d'un peu d'ammoniaque en quantité insuffisante pour saturer tout l'acide. Le précipité est recueilli sur une toile, lavé et séché à l'étuve à 40°.

La liqueur filtrée, sursaturée d'ammoniaque, donne un précipité d'oxyde de bismuth qui, transformé en nitrate, rentre dans la fabrication.

Applications. — Le sous-nitrate de bismuth est employé en médecine et, en parfumerie, sous le nom de *blanc de fard.*

MÉTAUX

Les métaux sont toujours électro-positifs dans leurs combinaisons avec les métalloïdes.

Ils sont tous solides, à l'exception du mercure, et possèdent un éclat, dit *éclat métallique*.

Ils sont bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité, cristallisables, malléables, ductiles, fusibles à des températures plus ou moins élevées. Ils forment, en se combinant avec l'oxygène, des oxydes doués de propriétés basiques et aptes à s'unir aux acides pour former des sels.

COMBINAISONS DES MÉTAUX

GÉNÉRALITÉS

CHLORURES MÉTALLIQUES

Propriétés. — Les chlorures sont en général solides, fusibles et volatils. L'eau les dissout pour la plupart, mais décompose les chlorures acides et les perchlorures en acide chlorhydrique et oxychlorure. Les chlorures de magnésium, d'aluminium, de calcium sont dissociés par l'eau bouillante et donnent un oxyde et de l'acide chlorhydrique qui se dégage.

$$MgCl^2 + H^2O = MgO + 2HCl$$

L'oxygène a peu d'action sur les chlorures alcalins, mais transforme les chlorures alcalino-terreux en oxychlorures et les autres

chlorures en oxydes à l'exception de ceux d'argent et de mercure.

Le soufre les transforme en sulfures à l'exception des chlorures alcalins et alcalino-terreux.

L'hydrogène réduit les chlorures des métaux lourds,

$$FeCl^2 + H^2 = Fe + 2HCl$$

mais est sans action sur les chlorures alcalins et alcalino-terreux.

La plupart des chlorures forment avec l'acide chlorhydrique ou l'ammoniaque des composés définis, mais en général peu stables.

Modes de formation. — Par l'action du chlore sur les métaux.

Par l'action de l'acide chlorhydrique sur les métaux, leurs oxydes ou leurs carbonates.

Par double décomposition.

BROMURES MÉTALLIQUES

Propriétés. — Ils sont en général solides, fusibles et volatils.

Ils présentent de grandes analogies avec les chlorures.

La plupart sont solubles dans l'eau, ceux des métaux terreux, de magnésium, d'aluminium sont dissociés par l'eau bouillante.

Le chlore les décompose, en chasse le brome et s'unit au métal pour former un chlorure. L'acide chlorhydrique à chaud les transforme également en chlorures avec dégagement d'acide bromhydrique.

Modes de formation. — Par l'action du brome sur les métaux.

Par l'action de l'acide bromhydrique sur les métaux, leurs oxydes ou leurs carbonates.

Par double décomposition.

IODURES MÉTALLIQUES

Propriétés. — Ils sont solides, moins volatils et, sauf les iodures alcalins, moins solubles dans l'eau que les chlorures et les bromures.

Le chlore et le brome les décomposent en se substituant à l'iode qui est mis en liberté.

Modes de formation. — Par l'action de l'iode sur les métaux et sur certains oxydes et carbonates métalliques.

Par l'action de l'acide iodhydrique sur les métaux, leurs oxydes et leurs carbonates.

Par double décomposition.

OXYDES OU ANHYDRIDES BASIQUES

On peut les diviser en plusieurs classes :

Les *protoxydes* ou *oxydes basiques ;* ils répondent aux formules M'^2O ou $M''O$ et se combinent avec les acides pour former des sels.

Les *sesquioxydes* ou *oxydes indifférents ;* ils jouent indifféremment le rôle de bases ou d'acides, tel est l'alumine Al^2O^3 qui peut indifféremment s'unir aux acides et aux bases.

Les *oxydes salins* qui sont constitués par l'union d'un oxyde acide avec un oxyde basique, tel est l'oxyde de fer Fe^3O^4 ou FeO, Fe^2O^3.

Les *oxydes singuliers* qui, comme le bioxyde de manganèse MnO^2 ou le bioxyde de baryum $Ba\ O^2$, sont incapables de se combiner soit avec les acides, soit avec les bases.

Propriétés. — Ils sont en général infusibles. La chaleur les ramène à l'état d'oxyde inférieur ou à l'état métallique.

Ils s'unissent avec l'eau, pour former des *hydrates*, dont la formule générale est $M^n(OH)^n$ et dont l'atomicité dépend du nombre d'oxhydryles (OH) qu'ils renferment.

$$M'^2O + H^2O = 2M'.OH$$
$$M''O + H^2O = M''(OH)^2$$

Les hydrates des métaux alcalins et alcalino-terreux sont stables, mais ceux des oxydes des autres métaux sont en général peu stables et beaucoup même sont inconnus.

L'hydrogène et le charbon, au rouge, réduisent les oxydes à l'état métallique, à l'exception des oxydes des métaux alcalins et alcalino-terreux.

$$CuO + H^2 = Cu + H^2O$$
$$Fe^2O^3 + 3C = 2Fe + 3CO$$

Le chlore, à une température suffisamment élevée, les transforme en chlorures.

$$CaO + 2Cl = CaCl^2 + O$$

En présence de l'eau, le chlore transforme les hydrates alcalins ou alcalino-terreux en un mélange de chlorure et de chlorate,

$$6KOH + 6Cl = ClO^3K + 5KCl + 3H^2O$$

ou de chlorure et d'hypochlorite.

$$2Ca(OH)^2 + 4Cl = (ClO)^2 Ca + CaCl^2 + 2H^2O$$

Le soufre, à haute température, décompose tous les oxydes à l'exception de l'oxyde de chrome, de l'alumine et des oxydes terreux; il se forme un mélange de sulfure et de sulfate,

$$4BaO + 4S = SO^4Ba + 3BaS$$

ou d'acide sulfureux et de sulfure, si le sulfate est décomposable par la chaleur,

$$2CuO + 3S = 2CuS + SO^2$$

ou d'acide sulfureux et de métal.

$$PtO^2 + S = Pt + SO^2$$

Avec les hydrates alcalins, en présence de l'eau, il se forme un mélange de polysulfure et d'hyposulfite.

Modes de formation. — Par oxydation du métal à l'air.

Par l'action d'un composé oxydant, comme l'acide nitrique, sur un métal, toutes les fois que l'oxyde formé ne peut se combiner avec l'acide.

Par décomposition par la chaleur de certains sels métalliques, tels que carbonates, nitrates, sulfates.

Par précipitation d'un sel soluble par un alcali

SULFURES

On peut, comme les oxydes, les diviser en plusieurs classes :

Les *protosulfures* ou *sulfures basiques ;* ils répondent à la formule $M'^2 S$ ou $M'' S$ et peuvent s'unir aux sulfures acides pour former des sulfures doubles ou sulfosels.

Les *sulfures acides;* ils correspondent aux oxydes acides et peuvent s'unir aux sulfures basiques avec lesquels ils forment des sulfosels.

Les *sulfures salins* ou *sulfosels,* qui résultent de la combinaison d'un sulfure acide avec un sulfure basique, tel est le sulfure de fer $Fe^3 S^4$ ou $Fe S, Fe^2 S^3$.

Les *sulfures singuliers* qui, comme le sulfure de fer $Fe S^2$ et les polysulfures, sont incapables de s'unir à d'autres sulfures.

Propriétés. — Ils présentent de grandes analogies avec les oxydes. Ils sont en général fusibles et fixes.

Les sulfures alcalins et alcalino-terreux sont seuls solubles dans l'eau.

Ils sont inaltérables dans l'air sec.

Dans l'air humide quelques sulfures se transforment en sulfates.

$$CuS + 4O = SO^4Cu,$$

Les sulfures alcalins et alcalino-terreux se transforment en hyposulfites et hydrates.

$$2CaS + 4O + H^2O = S^2O^3Ca + Ca(OH)^2.$$

Par grillage à l'air, tous les sulfures sont décomposés avec formation de métal, d'oxyde, ou de sulfate et dégagement d'anhydride sulfureux.

$$Cu S + 3 O = Cu O + SO^2$$

Le chlore les décompose avec formation de chlorure métallique et de chlorure de soufre ; il en est de même en présence de l'eau, mais dans ce cas du soufre se dépose.

$$2K^2S + 6Cl = 4KCl + S^2Cl^2$$
$$K^2S + 2Cl = 2KCl + S$$

L'hydrogène sulfuré transforme les monosulfures alcalins en sulfhydrates.

$$K^2S + H^2S = 2KHS$$

L'hydrogène et le charbon réduisent quelques sulfures à l'état métallique, mais plus difficilement que les oxydes.

Traités par les acides, les sulfhydrates et monosulfures dégagent de l'hydrogène sulfuré sans dépôt de soufre,

$$KSH + HCl = H^2S + KCl$$
$$K^2S + 2HCl = H^2S + KCl$$

les polysulfures dégagent également de l'hydrogène sulfuré, mais avec dépôt de soufre.

$$K^2S^3 + 2HCl = H^2S + 2KCl + 2S$$

Avec l'acide azotique, il se forme un azotate avec dépôt de soufre ou un sulfate sans dépôt de soufre.

Modes de formation. — Par l'action directe du soufre sur un métal ou son oxyde.

$$Fe + S = FeS$$
$$2CuO + 3S = 2CuS + SO^2$$

Par l'action de l'hydrogène sulfuré au rouge sur un métal ou un oxyde.

$$PbO + H^2S = PbS + H^2O$$

Par l'action de l'hydrogène sulfuré sur un oxyde, un hydrate ou un sel en suspension ou en dissolution dans l'eau.

$$SO^4Cu + H^2S = CuS + SO^4H^2$$

Avec les hydrates alcalins il se forme un sulfhydrate qui, en présence d'un excès d'hydrate, donne un monosulfure.

$$KOH + H^2S = KHS + H^2O$$
$$KHS + KOH = K^2S + H^2O$$

Par l'action du charbon ou de l'hydrogène au rouge sur les sulfates ou les sulfites.

$$SO^4Ba + 2C = BaS + 2CO^2$$

Par l'action du sulfure de carbone au rouge sur un oxyde.

$$CS^2 + 2CuO = 2\,CuS + CO^2$$

SELS

Les sels résultent de la substitution d'un métal à l'hydrogène basique ou hydroxylique d'un acide.

On appelle *sels neutres* ceux dans lesquels tout l'hydrogène basique de l'acide est remplacé par un métal.

Tels sont :

L'azotate de potassium — $AzO^2.OK$

Le sulfate de potassium — $SO^2 \begin{cases} OK \\ OK \end{cases}$

Le phosphate de potassium — $PhO \begin{cases} OK \\ OK \\ OK \end{cases}$

On appelle *sels acides* ceux dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène basique de l'acide ne sont pas remplacés par un métal.

Tels sont :

Le sulfate acide de potassium — $SO^2 \begin{cases} OK \\ OH \end{cases}$

Le phosphate monopotassique — $PhO \begin{cases} OK \\ OH \\ OH \end{cases}$

On appelle *sels basiques* ceux résultant de l'union d'un sel neutre avec un excès de base.

Tel est :

Le sulfate basique de cuivre — SO^4Cu,CuO

Les sels sont susceptibles de modifications par l'action des métaux ou des composés acides, basiques ou salins. Ces modifications sont régies par le troisième principe de la thermodynamique, à savoir que : *tout changement chimique, accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère, tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur.*

Donc :

Un métal, mis en contact d'un sel, déplacera et prendra la place du métal combiné si la quantité de chaleur produite par ce déplacement est supérieure à celle de la formation du sel primitif.

Un acide ou une base déplaceront l'acide ou la base d'un sel si la quantité de chaleur produite par ce déplacement est supérieure à celle de la formation du sel primitif.

Deux sels mis en présence se décomposeront mutuellement si la somme des chaleurs de formation des deux nouveaux sels formés est supérieure à la somme des chaleurs de formation des deux sels primitifs.

MÉTAUX MONATOMIQUES

POTASSIUM — K

Etat naturel. — Le potassium est très répandu dans la nature à l'état de silicates (feldspath, mica), de chlorure double de potassium et de magnésium (carnallite), à l'état de chlorure dans l'eau de la mer et à l'état de carbonate dans les cendres de tous les végétaux.

Propriétés. — Métal blanc, mou à la température ordinaire, dur et cassant au-dessous de 0°, fusible à 62°,5, volatil au rouge. Sa densité = 0,865. Il s'oxyde lentement, à la température ordinaire, dans l'air sec et rapidement dans l'air humide, d'où la nécessité de le conserver dans l'huile de naphte. Chauffé, il brûle dans l'air avec une flamme violette. Il décompose l'eau avec violence et formation d'hydrate de potassium et d'hydrogène qui s'enflamme.

$$K + H^2O = KOH + H$$

Il s'unit directement à la plupart des métalloïdes, tels que le chlore, le brome, l'iode, le phosphore, le soufre et avec les métaux pour former des alliages altérables à l'air et décomposant l'eau

avec dégagement d'hydrogène. Il s'unit facilement au mercure et donne des amalgames les uns liquides à la température ordinaire, les autres solides et cristallisables.

Fabrication. — Le potassium s'obtient par distillation d'un mélange de carbonate de potassium et de charbon. La potasse est dissociée et le charbon n'intervient que pour fixer l'oxygène mis en liberté.

$$CO^3K^2 + 2C = 2K + 3CO$$

Procédé de Brunner, modifié par Donny et Mareska. — Le mélange de carbonate de potassium et de charbon est obtenu par calcination du tartre brut, à l'abri de l'air, dans un creuset en fer. Le tartre doit contenir du tartrate de calcium que la chaleur trans-

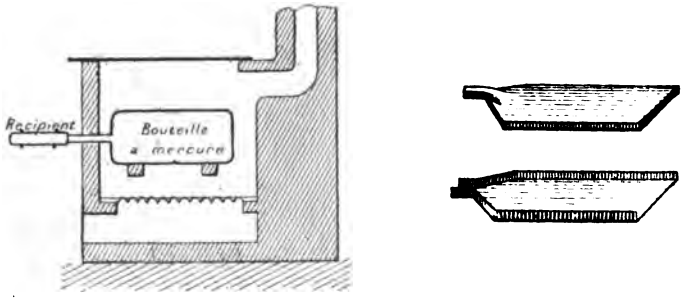


Fig. 61.

forme en carbonate de calcium qui sert plus tard de support au carbonate de potassium fondu et le maintient plus intimement mélangé au charbon.

Le mélange est introduit dans une bouteille à mercure que l'on chauffe peu à peu jusqu'au rouge blanc. Il se dégage d'abord de l'oxyde de carbone et, dès qu'on voit apparaître des vapeurs vertes de potassium, on adapte le récipient formé d'une boîte plate en tôle de 6 millimètres de hauteur intérieure. Le potassium se trouve ainsi rapidement soustrait à l'action de l'oxyde de carbone, qui, autrement, pourrait réagir sur lui et donner naissance à du charbon et de l'oxyde de potassium. L'oxyde de carbone se dégage par l'extrémité restée ouverte du récipient. Cet orifice

sert en même temps à introduire une tige de fer en vue de déboucher le tube de dégagement dans le cas où il viendrait à s'obstruer. Au bout d'une demi-heure, l'opération est terminée, on plonge le récipient dans de l'huile de naphte et on en détache le potassium.

Ainsi obtenu, il renferme de petites quantités de matières organiques qui le rendent détonant lorsqu'il reste exposé quelque temps au contact de l'air.

On le purifie par deux nouvelles distillations dans une bouteille à mercure communiquant, par un tube en fer, avec un récipient en cuivre contenant de l'huile de naphte dans laquelle il se condense.

Dans une opération bien conduite, le rendement est de 50 à 60 p. 100 du rendement théorique.

COMBINAISONS DU POTASSIUM AVEC LE FLUOR LE CHLORE, LE BROME ET L'IODE

FLUORURE DE POTASSIUM — KFl

Cristaux déliquescents, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, fusibles au rouge. Un grand nombre d'acides le décomposent partiellement et le transforment en fluorhydrate de fluorure de potassium KFl, HFl.

On l'obtient par l'action de l'acide fluorhydrique sur le carbonate de potassium.

CHLORURE DE POTASSIUM — KCl

Propriétés. — Cristaux anhydres, cubiques, de saveur salée, solubles dans l'eau (33,7 p. 100 à + 15°, 58,5 p. 100 à l'ébullition), très peu solubles dans l'alcool, fusibles au rouge et volatils au rouge vif.

Fabrication. — *Extraction des eaux mères des marais salants.* — Les eaux mères, plus ou moins complètement débarrassées de

sulfate de sodium, sont additionnées, à chaud, d'un excès d'une solution bouillante de chlorure de magnésium. Il se forme aussitôt un précipité de sulfate de magnésium et de chlorure de sodium et la liqueur mère fournit, par refroidissement, un dépôt de chlorure double de potassium et de magnésium ou *carnallite* qui, repris par l'eau chaude, se dédouble en chlorure de potassium, qui cristallise par le refroidissement, et chlorure de magnésium, qui reste en dissolution dans la liqueur et est utilisé pour une autre opération.

Extraction des eaux de lessivage des cendres de varechs. — Les varechs, récoltés sur les bords de la mer, sont brûlés dans des fosses et les cendres obtenues sont soumises, dans des tonneaux, à un lessivage méthodique. Les eaux de lavage, marquant environ 20° B., sont évaporées jusqu'à 35°; pendant l'évaporation, du chlorure de sodium se dépose qu'on enlève avec des écumoires et, par le refroidissement, le chlorure de potassium cristallise, mélangé de sulfate de potassium.

Extraction de la carnallite. — La *carnallite* (chlorure double de potassium et de magnésium mélangé de chlorures et sulfates de sodium, de magnésium et de calcium) constitue l'étage supérieur du gisement des mines de Strassfurt et d'Anhalt. Le sel brut est dissous à saturation dans l'eau bouillante qui décompose le chlorure double de potassium et de magnésium et la liqueur, marquant 33° B., est envoyée dans des cristallisoirs où, par le refroidissement, du chlorure de potassium se dépose; on le purifie par un lavage à l'eau froide, qui dissout le chlorure de sodium qui l'accompagne, on le fait sécher et on le calcine; il titre alors 85 à 90 p. 100.

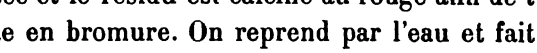
L'eau de cristallisation, évaporée, laisse déposer à chaud un mélange de chlorures de sodium, de magnésium, de potassium et de sulfates de potassium et de magnésium qu'on utilise comme engrais et la dernière eau mère, décantée dans des cristallisoirs, fournit un dépôt de carnallite artificielle qui, soumise au même traitement que la carnallite naturelle, donne une nouvelle quantité de chlorure de potassium.

Applications. — Le chlorure de potassium est employé pour la fabrication du chlorate, du nitrate et du sulfate de potassium. A l'état impur, il est utilisé comme engrais.

BROMURE DE POTASSIUM — KBr

Cristaux cubiques anhydres, très solubles dans l'eau (64,5 p. 100 à + 20°, 110,3 p. 100 à l'ébullition), peu solubles dans l'alcool, fusibles au rouge.

On l'obtient en dissolvant du brome dans de la potasse.



$$6Br + 6KOH = BrO^3K + 5KBr + 3H^2O$$

On évapore à sec et le résidu est calciné au rouge afin de transformer le bromate en bromure. On reprend par l'eau et fait cristalliser.

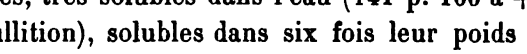
Il est utilisé en médecine comme hypnotique.

IODURE DE POTASSIUM — KI

Cristaux cubiques, très solubles dans l'eau (141 p. 100 à + 16°, 221 p. 100 à l'ébullition), solubles dans six fois leur poids d'alcool, fusibles au rouge.

On l'obtient :

a. — Par dissolution dans la potasse de l'iode brut précipité des eaux mères de lessivage des cendres de varechs.



$$6I + 6KOH = IO^3K + 5KI + 3H^2O$$

On évapore à sec et le résidu est calciné au rouge en présence d'un peu de charbon dans un creuset de fer afin de transformer l'iodate en iodure.

On le débarrasse des dernières traces d'iodate et du carbonate de potassium qu'il peut renfermer en traitant sa solution par un courant d'acide sulfhydrique qui transforme l'iodate en iodure avec formation d'acide iodhydrique qui réagit sur le carbonate et le transforme également en iodure. On filtre et fait évaporer.

b. — En chauffant dans une chaudière de fonte, en présence d'eau, un mélange d'iode et de limaille de fer. Il se forme de l'io-

dure de fer soluble, qu'on traite par un mélange de sulfate de potassium et de chaux, il se précipite du sulfate de calcium mélangé d'oxyde de fer et l'iodure de potassium reste en solution dans la liqueur. On filtre et fait cristalliser.

Il est employé en médecine contre la scrofulose et la syphilis.

COMBINAISONS DU POTASSIUM AVEC L'OXYGÈNE

PROTOXYDE DE POTASSIUM — K^2O

Poudre d'un blanc grisâtre, très avide d'eau, fusible au rouge.

L'oxygène à chaud le transforme en peroxyde K^2O^4. On l'obtient en chauffant un mélange d'hydrate de potassium et de potassium.

$$2\,KOH + K^2 = 2\,K^2O + H^2$$

HYDRATE DE POTASSIUM — KOH

(*Potasse caustique.*)

Propriétés. — Masse blanche, opaque, à cassure fibreuse, déliquescente, absorbant rapidement l'humidité et l'acide carbonique de l'air, très soluble dans l'eau avec élévation de température, soluble dans l'alcool, fusible au rouge sombre, volatile au rouge blanc.

La potasse est une base puissante, très caustique. Elle corrode les tissus, s'unit à la plupart des acides et décompose un grand nombre de sels avec mise en liberté d'oxydes ou d'hydrates métalliques dont plusieurs se redissolvent dans l'excès de potasse employée

En fusion, elle est sans action sur le fer, le cuivre, l'argent, mais dissout le zinc, l'étain et même le platine.

Préparation. — La potasse s'obtient par décomposition du carbonate de potassium par la chaux.

$$CO^3K^2 + Ca(OH)^2 = CO^3Ca + 2KOH$$

On introduit dans une chaudière en fonte une solution de 1 partie de carbonate de potassium dans 10 parties d'eau. On fait bouillir et on ajoute peu à peu du lait de chaux. Quand une petite portion de la

liqueur, éclaircie par le repos, ne produit plus d'effervescence par addition d'acide chlorhydrique, on couvre la chaudière, on la laisse refroidir, puis on décante la lessive surnageante qu'on soumet à une évaporation rapide dans une chaudière de cuivre. Vers la fin, on chauffe au rouge, la potasse fond, on enlève à l'aide d'une écumoire la petite quantité de carbonate de potassium solide qui apparaît à la surface et la potasse est coulée sur des plaques de cuivre ou dans une lingotière. Aussitôt refroidie, elle doit être renfermée dans des vases hermétiquement clos.

Ainsi obtenue, elle porte le nom de *potasse à la chaux*. Pour la purifier, on la dissout dans l'alcool, par le repos les sels étrangers (sulfate, chlorure, carbonate de potassium) se séparent à l'état de solution aqueuse, on décante la liqueur alcoolique surnageante qu'on distille pour régénérer l'alcool et le résidu de la distillation est fondu dans une capsule d'argent, puis coulé sur des plaques de même métal.

On obtient encore de la potasse pure par fusion, dans un creuset de cuivre, d'un mélange de nitrate de potassium pur et de tournure de cuivre. On reprend par l'eau et fait évaporer (Wœhler).

Applications. — La potasse est très employée dans les laboratoires et, en médecine, pour cautériser, sous le nom de *pierre à cautère*. A l'état de solution aqueuse (lessive de potasse), elle sert à la fabrication des savons mous.

COMBINAISONS DU POTASSIUM AVEC LE SOUFRE

MONOSULFURE DE POTASSIUM — K^2S

Cristaux incolores, très solubles dans l'eau. Sa solution se transforme à l'air en hyposulfite et carbonate; par ébullition elle laisse dégager un peu d'hydrogène sulfuré.

On le prépare en divisant une solution de potasse caustique en deux parties égales, saturant l'une par de l'hydrogène sulfuré

$$H^2S + KOH = KHS + H^2O$$

puis transformant le sulfhydrate de potassium formé en sulfure par addition de l'autre portion de potasse.

$$KHS + KOH = K^2S + H^2O$$

On l'obtient encore par addition d'une solution bouillante de sulfate de potassium à une solution équivalente de sulfure de baryum. Du sulfate de baryum se précipite et la solution de sulfure de potassium est décantée (Vincent).

Le sulfure de potassium est surtout employé pour la fabrication des sulfocarbonates de potassium.

PENTASULFURE DE POTASSIUM — K^2S^5

Masse brun rougeâtre, déliquescente, très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Sa solution s'altère à l'air en donnant du soufre, de l'hyposulfite et du carbonate de potassium. Les acides la décomposent avec dégagement d'acide sulfhydrique et dépôt de soufre.

Le *foie de soufre* (mélange de pentasulfure, d'hyposulfite et de sulfate de potassium) s'obtient par fusion d'un mélange de carbonate de potassium et de soufre ou par ébullition d'une solution de potasse avec un excès de soufre. Il est employé pour la préparation des bains de Barèges artificiels (40 à 100 grammes par bain).

Sels de potassium

AZOTATE DE POTASSIUM, — AzO^3K

(*Nitre ou salpêtre.*)

Propriétés. — Cristaux anhydres, inaltérables à l'air, fusibles à 340°, décomposables au rouge en oxygène et azotite et, au rouge blanc, en oxygène, azote et oxyde de potassium. Il est soluble dans l'eau avec abaissement de température (26 p. 100 à + 15°, 327 p. 100 à l'ébullition), soluble dans l'alcool faible, insoluble dans l'alcool absolu. C'est un oxydant très énergique.

Fabrication. — L'azotate de potassium s'obtient par l'action du

chlorure de potassium sur le nitrate de sodium ou salpêtre du Chili.

Le nitrate de sodium est dissous dans environ son poids d'eau bouillante, puis additionné d'une proportion convenable de chlorure de potassium en poudre. Une partie du chlorure de sodium formé par double décomposition se dépose, on évapore jusqu'à 40 à 42° B., une nouvelle portion du même sel se sépare et la liqueur claire est envoyée dans des cristallisoirs où le salpêtre cristallise.

Pour le *raffiner* et le débarrasser des sels étrangers et particulièrement du chlorure de sodium qu'il renferme, on le soumet à un lavage avec une solution saturée de nitrate de potassium, puis on le dissout dans le cinquième de son poids d'eau bouillante. Une partie du chlorure de sodium reste indissous et la solution, éclaircie par le repos, est envoyée dans des cristallisoirs de faible hauteur où on l'agite pendant son refroidissement afin de déterminer la formation de petits cristaux de salpêtre qu'on achève de purifier par un dernier clairçage avec une solution saturée de salpêtre pur. Finalement on le turbine, puis on le sèche sur des plaques métalliques chauffées.

Quant aux eaux mères, elles sont évaporées et le sel obtenu est mélangé au salpêtre brut.

Applications. — Le nitrate de potassium est employé pour la fabrication de la poudre à tirer, du permanganate, des chromates de potassium, etc...

AZOTITE DE POTASSIUM — AzO^2K

Cristaux incolores, déliquescents, très solubles dans l'eau et dans l'alcool aqueux. Sa solution s'altère à l'air.

On l'obtient par fusion d'un mélange d'azotate et de sulfite de potassium.

$$AzO^3K + SO^3K^2 = AzO^2K + SO^4K^2$$

On reprend par l'eau ou mieux par l'alcool qui laisse le sulfate de potassium insoluble (Etard).

On le prépare encore par fusion d'un mélange d'azotate de potassium et de graphite.

CARBONATE NEUTRE DE POTASSIUM — CO^3K^2

Propriétés. — Cristaux déliquescents, très solubles dans l'eau (108 p. 100 à + 15°, 205 p. 100 à l'ébullition), insolubles dans l'alcool, fusibles vers 1200°, indécomposables par la chaleur seule.

Fabrication. —*Au moyen des cendres des végétaux.*— Les végétaux (arbres ou plantes herbacées) sont incinérés dans des fosses disposées de façon à pouvoir régler le feu pour éviter la fusion de la masse et les cendres obtenues sont soumises à un lessivage méthodique dans des tonneaux à double fond. Les dernières eaux de lavage sont réservées pour l'opération suivante et le résidu est utilisé comme engrais.

Les lessives marquant 15° B., sont évaporées jusqu'à consistance pâteuse dans des chaudières plates en fonte et le résidu, coloré en brun par des matières organiques, est calciné au contact de l'air sur la sole d'un four à reverbère; la masse devient blanche, elle porte le nom de *potasse perlasse* et renferme, outre le carbonate de potassium, des proportions variables de sulfate et de chlorure de potassium, de carbonate de sodium, de phosphate de calcium, de silice, etc.

La *potasse rouge d'Amérique* se distingue de la potasse perlasse en ce que les lessives, avant leur évaporation, ont été rendues partiellement caustiques par addition de chaux.

Les *cendres gravelées*, autrefois recherchées pour leur pureté, étaient obtenues par l'incinération des lies de vin; elles sont aujourd'hui en général préparées par incinération des sarments de vigne.

Au moyen des vinasses de betteraves. — Les vinasses, ou résidu de la distillation des mélasses ayant subi la fermentation et marquant environ 4° B., sont évaporées jusqu'à 25° B. dans des chaudières plates, puis envoyées dans un réservoir d'où, par un tube vertical, elles tombent sur la sole d'un four à réverbère, où elles sont incinérées en présence d'un excès d'air amené par des orifices disposés au-dessus de la grille. On conduit le feu de ma-

nière à éviter la fusion de la masse qui, après son refroidissement, est poreuse et d'un gris foncé.

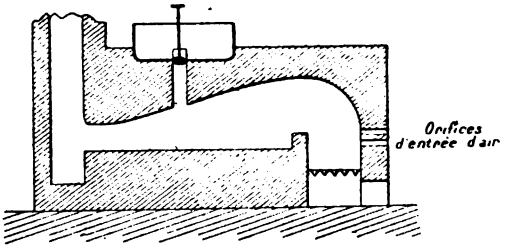


Fig. 62.

Le salin brut ainsi obtenu, soumis à un lessivage méthodique, fournit des lessives à 20 ou 30° B. qui, évaporées et calcinées, fournissent une potasse impure de nuance grise employée pour la fabrication des savons mous.

Pour préparer la *potasse raffinée*, les lessives sont évaporées à 40° B. ; du sulfate de sodium se sépare qu'on enlève à l'aide d'une écumoire et l'eau mère, par le refroidissement, laisse déposer du chlorure de potassium. Par une nouvelle évaporation, du carbonate de sodium, peu soluble dans une solution concentrée de carbonate de potassium, se sépare et la dernière eau mère, évaporée à sec et calcinée, donne une potasse blanche à 90 p. 100.

Au moyen du suint. — Les toisons sont disposées dans des cuves et soumises à un lavage méthodique. Les lessives obtenues, marquant 30°B., sont évaporées à sec et le résidu est soumis à la distillation dans des cornues en fer. Il se dégage des gaz et des produits ammoniacaux que l'on condense et le résidu charbonneux est incinéré dans un four à réverbère. Les cendres sont reprises par de l'eau et la lessive obtenue, soumise à l'évaporation, fournit d'abord du sulfate de potassium, puis du carbonate de potassium mélangé d'un peu de chlorure de potassium (Maumené et Rogelet).

Au moyen du chlorure de potassium. — Cette méthode est la même que celle employée pour la fabrication du carbonate de sodium par le procédé Leblanc. (Voir *Fabrication de carbonate de sodium.*)

Le chlorure de potassium, extrait des mines de Strassfurt, est d'abord transformé en sulfate dans des fours à flamme ou des fours à

moufle, puis fondu dans un four à réverbère avec un mélange de craie et de charbon. Les proportions sont : 150 kilogrammes de sulfate de potassium, 130 kilogrammes de craie et 60 à 80 kilogrammes de houille. Les sels de potassium étant volatils à haute température, les fours à petites charges sont les seuls pouvant être employés. Au bout de trois quarts d'heure, l'opération est terminée, la masse est retirée du four et, après son refroidissement, soumise à un lessivage méthodique avec de l'eau à 25 ou 30°. Les lessives obtenues renfermant de la potasse caustique et du sulfure de potassium, sont d'abord carbonatées par circulation dans une tour, remplie de coke, traversée de bas en haut par un courant de gaz carbonique provenant d'un four à chaux, puis soumises à l'évaporation dans des bassines en fonte chauffées par la chaleur perdue des fours de calcination. Quand la lessive a atteint 30 à 40° Baumé, elle commence à laisser déposer du sulfate de potassium qu'on enlève à mesure de sa formation et lorsqu'elle a atteint 55° B., on la fait écouler sur la sole concave d'un four à réverbère où l'évaporation s'achève.

Le produit ainsi obtenu renferme de 85 à 90 p. 100 de carbonate de potassium. Pour le purifier, on le redissout dans un peu d'eau bouillante; la liqueur marquant 50° B. est abandonnée au repos dans des réservoirs où elle se clarifie, puis est évaporée sur la sole creuse d'un four à réverbère. Le carbonate de potassium, après calcination, est extrait du four et embarillé avant son complet refroidissement. Il renferme 95 à 98 p. 100 de carbonate de potassium pur.

Procédé Ortlieb et Muller. — Ce procédé, analogue au procédé Solvay de fabrication de la soude, repose sur l'action du bicarbonate de triméthylamine sur le chlorure de potassium. Il consiste à faire passer un courant de gaz acide carbonique dans un mélange de carbonate neutre de triméthylamine et de chlorure de potassium à 23°. Du bicarbonate de potassium se précipite dont la proportion varie suivant les quantités de triméthylamine et de chlorure de potassium employées. En présence d'un excès de triméthylamine la transformation du chlorure de potassium en carbonate est presque complète. Si l'on remplaçait la triméthylamine par

de l'ammoniaque on ne transformerait à peine que 20 p. 100 du chlorure en carbonate.

Le triméthylamine employée dans cette industrie provient de la distillation des vinasses de betteraves.

Applications. — Le carbonate de potassium est employé pour la fabrication de la potasse caustique, des savons mous et, en verrerie, pour la fabrication des verres de Bohème et du cristal.

CARBONATE ACIDE DE POTASSIUM — $CO^3KH + H^2O$

(Bicarbonate de potassium.)

Cristaux inaltérables à l'air, solubles dans l'eau (30 p. 100 à + 15°, 52 p. 100 à + 50°), presque insolubles dans l'alcool. Par ébullition de sa solution aqueuse il perd peu à peu de l'acide carbonique et se transforme finalement en carbonate neutre.

On l'obtient par l'action d'un courant d'acide carbonique sur une solution de carbonate neutre de potassium dans 4 à 5 parties d'eau. Le bicarbonate peu soluble cristallise.

CHLORATE DE POTASSIUM — ClO^3K

Propriétés. — Cristaux anhydres, solubles dans l'eau (6 p. 100 à + 15°, 61,5 p. 100 à l'ébullition), insolubles dans l'alcool absolu, fusibles à 334°. A une température plus élevée le sel se décompose en chlorure de potassium et oxygène avec formation de perchlorate qui, à son tour, se décompose également en chlorure de potassium et oxygène.

$$4ClO^3K = KCl + 3ClO^4K$$
$$ClO^4K = KCl + 4O$$

C'est un oxydant très énergique, mélangé à des corps combustibles (soufre, charbon, métaux en poudre) il donne des poudres, détonant par la chaleur ou le choc.

Fabrication. — Le chlorate de potassium s'obtient en saturant de chlore un mélange de 1,500 parties d'eau, 300 parties de chaux et 154 parties de chlorure de potassium qu'on introduit dans une

série de cylindres en plomb munis d'un agitateur et communiquant entre eux par des tubes coudés. Le mélange amené d'abord à 60° par un barbotage de vapeur atteint bientôt lui-même, par l'effet de la réaction, la température de 95°. L'hypochlorite de cal-

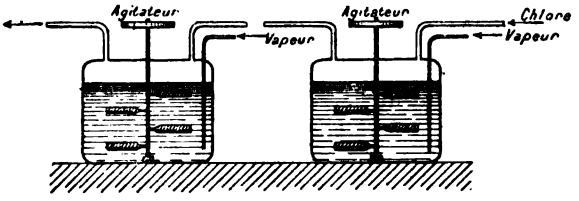


Fig. 63.

cium, formé à basse température, se décompose sous l'influence de la chaleur, en chlorure et chlorate de calcium,

$$3(ClO)^2Ca = (ClO^3)^2Ca + 2CaCl^2$$

que le chlorure de potassium transforme en chlorate de potassium peu soluble dans l'eau froide.

$$(ClO^3)^2Ca + 2KCl = 2ClO^3K + CaCl^2$$

Dès que le chlore est en excès, on fait écouler le mélange dans des bassins de dépôt doublés de plomb et le liquide clair surnageant est évaporé jusqu'à 30° B. dans des chaudières en fonte. Par le refroidissement du chlorate de potassium se dépose, et l'eau mère évaporée en fournit une nouvelle quantité. Le sel brut ainsi obtenu est essoré et purifié par une nouvelle cristallisation.

Applications. — Le chlorate de potassium est surtout employé en pyrotechnie et dans la fabrication des allumettes sans phosphore.

SULFATE NEUTRE DE POTASSIUM — SO^4K^2

Propriétés. — Cristaux anhydres, solubles dans l'eau (10,3 p. 100 à +15°, 26,7 p. 100 à l'ébullition), insolubles dans l'alcool absolu, fusibles et indécomposables par la chaleur.

Fabrication. — On l'obtient :

a. — Par évaporation des eaux de lessivage des cendres de varechs dont, par un premier traitement à l'eau, on a enlevé la majeure partie du chlorure de potassium qu'elles renfermaient.

b. — Par l'action de l'acide sulfurique sur le chlorure de potassium.

c. — Au moyen de la *schonite* de Stassfurt (sulfate double de potassium et de magnésium (SO^4K^2, SO^4Mg), $6H^2O$ qui, abandonnée avec du chlorure de potassium en présence d'eau se transforme en sulfate de potassium peu soluble et carnallite qui reste en dissolution.

$$(SO^4K^2, SO^4Mg)\ 6H^2O + 3KCl = 2SO^4K^2 + (MgCl^2, KCl)\ 6H^2O$$

Applications. — Le sulfate de potassium est employé pour la fabrication de l'alun, des chromates de potassium et quelquefois, de l'azotate de potassium par sa réaction sur l'azotate de calcium.

SULFATE ACIDE DE POTASSIUM — SO^4KH

Cristaux très solubles dans l'eau, décomposables par la chaleur en sulfate neutre, anhydrides sulfureux et sulfurique et oxygène. L'alcool décompose sa solution en sulfate neutre insoluble et acide sulfurique.

On l'obtient en chauffant jusqu'à 400° un mélange de sulfate neutre de potassium et d'acide sulfurique.

SILICATES DE POTASSIUM

Il en existe plusieurs renfermant des proportions différentes de silice et de potasse.

Le *tétrasilicate de potassium* $Si^4O^9K^2$ ou *verre soluble* est une masse vitreuse, dure, difficilement fusible, hygroscopique.

Sa solution sirupeuse a pour densité 1, 25 et renferme 28 p. 100, de silicate; les acides, les carbonates et divers sels en précipitent de la silice. La chaux et le carbonate de calcium, imprégnés de cette solution, acquièrent une grande dureté et résistent à l'action de l'eau.

Fabrication. — On l'obtient en chauffant dans un autoclave du silex étonné et pulvérisé avec de la lessive de potasse. Le silicate obtenu marque 35° B.

Il est utilisé pour la silicatisation des pierres tendres en vue de les durcir et les empêcher de se fendre par la gelée ; on s'en sert pour la fixation des couleurs dans les peintures murales. En mélange avec de la craie, il constitue une pâte capable de durcir à l'air comme les ciments hydrauliques. On l'emploie encore pour rendre le bois et les tissus incombustibles et pour confectionner des luts.

SODIUM — Na

Etat naturel. — Le sodium est très répandu dans la nature à l'état de chlorure, soit sous forme solide (sel gemme), soit en dissolution dans l'eau de la mer et diverses sources salées ; on le trouve à l'état d'azotate au Chili et au Pérou, de carbonate en Egypte, en Perse, de borate dans l'eau d'un grand nombre de lacs, on le rencontre en outre dans un grand nombre de minéraux et dans les cendres de divers végétaux.

Propriétés. — Métal blanc, mou à la température ordinaire, dur à — 20°, fusible à 95°,6, volatil au rouge. Sa densité à + 10° = 0, 9745. Il est inaltérable dans l'air sec, mais s'oxyde dans l'air humide, d'où la nécessité de le conserver dans de l'huile de naphte. Chauffé, il ne s'enflamme à l'air qu'à une température voisine de son point d'ébullition. Il décompose l'eau avec formation d'hydrate de sodium et dégagement d'hydrogène qui ne s'enflamme pas si l'eau est pure, mais qui brûle avec une flamme jaune si l'eau a été épaissie par de la gomme.

Ses propriétés chimiques sont les mêmes que celles du potassium, mais moins énergiques.

Il forme avec le mercure des amalgames solides qu'on obtient en projetant des fragments de sodium dans un creuset contenant du mercure légèrement chauffé. La combinaison a lieu avec énergie et il faut couvrir le creuset après chaque addition de métal afin d'éviter les projections.

Fabrication. — Le sodium s'obtient :

a. — Par distillation d'un mélange de carbonate de sodium et de charbon

$$CO^3Na^2 + 2C = 2Na + 3CO$$

auquel on ajoute une certaine quantité de craie destinée à maintenir le mélange pâteux et éviter la séparation du carbonate de sodium fondu et du charbon.

On prépare un mélange intime et finement broyé de 30 parties de sel de soude sec, 13 parties de houille et 5 parties de craie dont on remplit des gargousses en papier de 35 centimètres de longueur sur 8 centimètres de diamètre qu'on introduit dans un tube de fer de $1^m,20$ de longueur sur 14 centimètres de diamètre, fermé, à l'une de ses extrémités, par une plaque mobile et communiquant à son autre extrémité, par un tube en fer, avec un récipient Donny et Mareska. (Voir p. 162.)

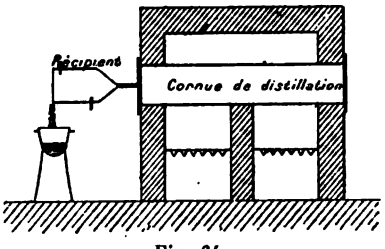


Fig. 64.

Le sodium distille et s'écoule par un orifice inférieur du récipient dans une bassine contenant de l'huile de naphte. Au bout de quatre heures l'opération est terminée, on ouvre le cylindre, on en extrait les résidus, formés d'un mélange de charbon et de chaux, qu'on remplace par une nouvelle gargousse (Sainte-Claire-Deville).

b. — Par réduction de la soude par le fer.

On distille dans des creusets, dont le couvercle est muni d'un tube de dégagement, un mélange de carbonate de sodium ou mieux de soude caustique et d'un carbure de fer obtenu en chauffant du goudron avec du fer très divisé.

$$3NaOH + FeC^2 = 3Na + Fe + CO + CO^2 + 3H$$

La dilution de l'oxyde de carbone dans les gaz carbonique et hydrogène rend à peu près nulle son action sur le sodium formé.

L'opération terminée, le résidu est repris par l'eau chaude ; le carbonate de sodium, non décomposé, rentre dans la fabrication

ainsi que le fer qu'il suffit de calciner à nouveau avec du goudron (Hamilton y Castner).

Applications. — La principale application du sodium est la fabrication de l'aluminium.

COMBINAISONS DU SODIUM AVEC LE FLUOR, LE CHLORE, LE BROME, L'IODE

FLUORURE DE SODIUM — NaFl

Cristaux difficilement solubles dans l'eau (4 p. 100 à + 15), fusibles à une très haute température.

CHLORURE DE SODIUM — NaCl

Etat naturel. — Le chlorure de sodium se rencontre à l'état de dissolution dans les eaux de la mer, de certains lacs et sources salées et, sous forme solide, dans le sol (sel gemme).

Extraction du sel de l'eau de mer. — L'eau de mer renferme, en moyenne, 25 à 30 kilogrammes de chlorure de sodium par mètre cube et, en outre, des proportions variables de chlorure de magnésium, de sulfate de magnésium, de sulfate de calcium, de chlorure de potassium.

L'extraction du sel s'effectue par évaporation de l'eau de mer à l'air dans des bassins désignés sous les noms de *marais salants* ou *salins*.

Les marais salants sont formés de trois séries de bassins plats revêtus d'argile, généralement établis dans une anse de la côte et communiquant avec la mer par un vaste réservoir ou *vasière*. Si l'on dispose des marées, comme sur les bords de l'Océan, on en profite pour remplir le marais salant, autrement, comme sur le littoral de la Méditerranée, on fait usage de machines élévatoires.

Dans la vasière, l'eau se clarifie, puis passe dans la première série de bassins où, sous l'influence du vent et de la chaleur solaire, elle commence à s'évaporer et dépose de l'oxyde de fer et du carbonate de calcium. Elle marque alors de 15 à 16° B. et passe

dans la seconde série de bassins où, amenée à 25°, elle abandonne du sulfate de calcium, puis arrive dans la dernière série de bassins ou *œillets* dont les dimensions sont beaucoup plus restreintes et où, par sa concentration à 25 ou 30° B., elle laisse déposer du sel en même temps qu'un peu de sulfate et de chlorure de magnésium. Lorsque sa densité a atteint 32° B., le sel qui se dépose étant mélangé d'une trop forte proportion de sels étrangers, l'eau est renvoyée à la mer ou conservée dans des citernes en vue de l'exploitation de ces sels.

Dans les salines de la Méditerranée, après chaque récolte de sel, on évacue complètement les eaux mères qu'on remplace par de nouvelle eau salée.

Dans les salines de l'Océan, l'extraction du sel se fait tous les jours au fur et à mesure de sa formation, en même temps qu'on continue d'alimenter les œillets de nouvelles eaux prêtes à cristalliser. Le sel ainsi obtenu est moins pur, on en forme sur les bords du marais salant de grands tas ou *mulots* que l'on recouvre d'argile. Les sels déliquescents, absorbant peu à peu l'humidité de l'air, se liquéfient et se trouvent ainsi en grande partie éliminés.

Dans les pays du nord de la Russie où l'évaporation à l'air serait insignifiante, l'eau de mer est abandonnée dans des bassins à la congélation. De temps à autre on enlève la couche de glace, formée d'eau pure, et l'eau salée, ainsi concentrée, est soumise finalement à l'évaporation au feu dans des chaudières.

Extraction du sel des sources salées. — La présence du chlorure de sodium dans les sources salées doit être attribuée au passage de l'eau à travers une couche souterraine de sel gemme et la teneur en sel de ces eaux est presque toujours d'autant plus grande qu'elles sont puisées plus près du gisement salin avant d'avoir pu se mélanger avec les eaux douces des terrains perméables supérieurs.

Autrefois, ces eaux, recueillies près de la surface du sol, devaient subir une première concentration par circulation sur des amas de fagots disposés sous des hangars auxquels on donnait le nom de *bâtiments de graduation.*

Aujourd'hui ces eaux salées sont extraites au moyen de puits

tubés que l'on prolonge, autant que possible, jusqu'au gisement salin. Quelquefois l'eau remonte d'elle-même jusqu'à la surface du sol, mais, le plus généralement, il faut avoir recours à l'emploi d'une pompe. L'eau ainsi extraite est envoyée dans de vastes bassins creusés dans le sol où elle se clarifie, puis est soumise à l'évaporation dans des chaudières.

Extraction du sel gemme. — Le sel gemme se rencontre en général dans le terrain tertiaire où il forme des amas plus ou moins considérables presque toujours traversés par des lits d'argile.

Lorsque le gisement n'est pas à une trop grande profondeur et que le sel se présente sous forme de masses compactes assez pures, son extraction peut s'effectuer, sous forme solide, par les méthodes ordinaires d'exploitation des mines.

Mais, la plupart du temps, on opère par voie de dissolution. On établit à la base du gisement une série de galeries se coupant à angle droit que l'on remplit d'eau douce. Le sel se dissout, les piliers ménagés dans la mine disparaissent peu à peu et si l'on continue à faire arriver de l'eau douce qui est plus légère que l'eau saturée de sel, la dissolution s'effectue presqu'uniquement par le plafond de la mine. Il importe surtout d'éviter les éboulements déterminant la chute de blocs de sel dans la partie inférieure de l'excavation où, se trouvant en présence d'eau saturée, ils ne peuvent se dissoudre et se trouvent rapidement recouverts d'argile. L'eau saturée de sel est ensuite remontée au moyen de pompes et soumise à l'évaporation.

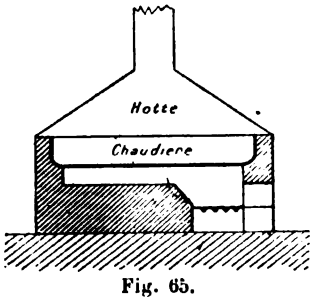


Fig. 65.

Salinage. — On donne ce nom à l'opération qui a pour but l'extraction, par évaporation dans des chaudières, du sel des eaux salées obtenues par les méthodes précédentes.

Cette évaporation s'effectue dans de vastes bassins plats présentant une grande surface de chauffe et recouverts de hottes en bois surmontées d'une cheminée pour le dégagement des vapeurs. Des

vantaux sont établis à la base de la hotte pour l'extraction du sel.

Pendant l'évaporation de l'eau salée jusqu'au point de saturation, du carbonate et du sulfate de calcium se séparent et apparaissent sous forme d'une écume blanchâtre que l'on enlève (schottage). En continuant l'évaporation, le sel, qui est à peu près aussi soluble à chaud qu'à froid, commence à se déposer et doit être enlevé au fur et à mesure de sa formation. Suivant la température à laquelle on effectue l'évaporation, on fait varier la grosseur et la forme des cristaux. Si l'évaporation est conduite lentement sans ébullition, le sel se dépose en cubes qui se groupent les uns aux autres sous forme de trémies, c'est le *gros sel*. Si, au contraire, l'évaporation est poussée rapidement et à l'ébullition, le sel se dépose en petits cristaux, c'est le *sel fin*. Au fur et à mesure que l'eau s'évapore dans la chaudière, on la remplace par de nouvelle eau salée et ce n'est que lorsqu'elle est trop chargée de sels étrangers qu'elle est mise de côté pour l'extraction du sulfate de sodium, du brome et de l'iode.

Applications. — Le chlorure de sodium est employé pour la fabrication de la soude, de l'acide chlorhydrique, le vernissage des poteries, dans l'économie domestique et en agriculture.

BROMURE DE SODIUM — NaBr

Cristaux solubles dans l'eau (88 p. 100 à + 20°, 114 p. 100 à l'ébullition), un peu solubles dans l'alcool (6 p. 100). Par refroidissement de sa solution à basse température, il se dépose en cristaux renfermant $2\,H^2O$, fusibles vers 50° en devenant anhydres.

On l'obtient comme le bromure de potassium ou, plus pur, par double décomposition au moyen du bromure de calcium et du carbonate de sodium. Il est employé en médecine.

IODURE DE SODIUM — $NaI + 2H^2O$

Cristaux efflorescents dans l'air sec, fusibles à 65° en devenant anhydres, très solubles dans l'eau (178 p. 100 à + 20°, 320 p. 100 à l'ébullition), solubles dans l'alcool (8 p. 100).

On l'obtient par double décomposition au moyen de l'iodure de calcium ou de baryum et du sulfate ou du carbonate de sodium.

COMBINAISONS DU SODIUM AVEC L'OXYGÈNE

PROTOXYDE DE SODIUM — Na^2O

Masse grise, fusible au rouge, très avide d'eau.

On l'obtient par calcination d'un mélange de sodium et d'hydrate de sodium.

$$2\,NaOH + 2Na = 2\,Na^2O + H^2$$

HYDRATE DE SODIUM — NaOH

(*Soude caustique*)

Propriétés. — Masse blanche, opaque, à cassure fibreuse, fusible au rouge sombre, moins volatile que la potasse, déliquescente, absorbant rapidement l'humidité et l'acide carbonique de l'air, très soluble dans l'eau et l'alcool.

C'est une base énergique possédant des propriétés chimiques analogues à celles de la potasse qu'elle peut remplacer dans la plupart de ses applications.

La *soude à la chaux* et la *soude à l'alcool* s'obtiennent par les mêmes méthodes que celles employées pour la préparation de la potasse.

Fabrication. — La soude caustique s'obtient industriellement par caustification, au moyen de la chaux, des lessives provenant du lessivage de la soude brute préparée par le procédé Leblanc ou des *lessives rouges* ou eaux-mères de la fabrication du sel de soude.

Si la caustification est effectuée sous la pression ordinaire, les lessives doivent avoir une densité maxima de 15° B.; au delà, en effet, la caustification est incomplète et une partie de la soude passe à l'état de composé sodico-calcaire insoluble. Le carbonate de calcium, en présence de lessive de soude à 38° B., produit même une réaction inverse, il se forme de la chaux caustique et du car-

bonate de sodium. Si au contraire on opère sous pression, à une température de 140 à 150°, la caustification est complète même avec les lessives les plus concentrées.

Procédé à air libre. — La lessive, marquant 28 à 30° B., est introduite avec de la chaux dans un cylindre en tôle vertical, puis affaiblie au moyen d'eaux provenant du lavage méthodique des boues calcaires provenant d'opérations précédentes. En portant à l'ébullition la lessive ainsi amenée à 14° B., la caustification s'effectue d'une façon complète. On laisse poser, on décante la lessive caustique surnageante et les boues épuisées, convenablement égouttées sur des filtres, sont utilisées comme calcaire dans les fours à soude (Scheurer-Kestner).

Procédé sous pression. — Les lessives, marquant 20 à 22° B., sont introduites dans la chaudière et portées à l'ébullition par un courant de vapeur. En même temps on remplit les paniers de chaux vive qui bientôt s'hydrate et se délaye dans le liquide. On ferme les orifices des paniers avec des tampons maintenus par un contrepoids, on fait fonctionner l'agitateur et bientôt la température atteint 140 à 150°. Au bout de quatre heures, l'opération est terminée, on laisse échapper la vapeur et la liqueur, soumise à la filtration sur un filtre à sable, abandonne la boue calcaire qu'on utilise plus tard, en place de craie, dans les fours à soude (Parnell).

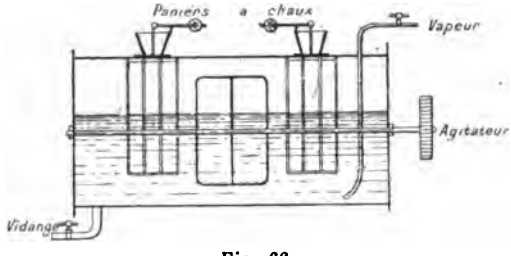


Fig. 66.

Concentration des lessives. — Les lessives caustiques, obtenues par l'une ou l'autre des méthodes précédentes, sont évaporées dans des chaudières en tôle. Des carbonate, sulfate et chlorure de sodium se séparent, qu'on enlève à l'aide d'une écumoire. On ajoute en même temps une certaine quantité de nitrate de sodium qui, dès

que la température a atteint 140°, transforme le sulfure de sodium, en hyposulfite avec dégagement d'ammoniaque,

$$2Na^2S + AzO^2Na + 3H^2O = S^2O^3Na^2 + 3NaOH + AzH^3$$

ou en sulfite avec formation de nitrite de sodium,

$$Na^2S + 3AzO^2 Na = SO^3Na^2 + 3AzO^2Na$$

On transvase alors la liqueur dans des chaudières en fonte où l'évaporation s'achève. Vers 200°, l'ébullition se ralentit et la soude éprouve la fusion ignée. Le nitrite de sodium réagit sur le sulfite et le transforme en sulfate avec dégagement d'azote et en même temps les cyanures sont transformés en azote et graphite qui remontent à la surface ; enfin, vers 400°, l'hyposulfite est à son tour transformé en sulfate et sulfure. La masse étant alors portée au rouge, on procède à l'oxydation des sulfures encore existants soit par une nouvelle addition de nitrate de sodium, soit par insufflation d'air sec dans la masse en fusion.

On laisse poser quelques heures pour séparer le fer et l'aluminate de sodium, puis on coule la soude dans des barils en tôle mince dont le fond est ensuite soudé à l'étain.

Applications. — La soude caustique est employée pour la fabrication des savons, des matières colorantes, l'épuration des pétroles, des benzols, etc...

COMBINAISONS DU SODIUM AVEC LE SOUFRE

MONOSULFURE DE SODIUM — Na^2S

Gros cristaux, incolores, renfermant 9 H^2O, devenant anhydres par la calcination, peu altérables à l'air, très solubles dans l'eau.

On l'obtient :

a. — En saturant par de l'hydrogène sulfuré une solution de soude caustique, puis y ajoutant une quantité de soude égale à la première.

b. — Par calcination d'un mélange de 100 parties de sulfate de

sodium et 20 parties de charbon. On reprend par l'eau et fait cristalliser.

c. — En chauffant, sous une pression de vapeur de 5 atmosphères dans un autoclave en fer muni d'un agitateur, un mélange de charrée de soude, de sulfate de sodium et de soude brute.

$$2\,CaS + SO^4Na^2 + CO^3Na^2 = CO^3Ca + SO^4Ca + 2\,Na^2S$$

On reprend par de l'eau et la liqueur, évaporée à 32° B., laisse déposer des cristaux de sulfure de sodium.

Le sulfure de sodium est employé pour le blanchiment du jute, la fabrication de quelques matières colorantes et le tannage des peaux.

TÉTRASULFURE DE SODIUM — Na^2S^4

Le tétrasulfure de sodium s'obtient par dissolution du soufre dans une solution bouillante de monosulfure de sodium. Par addition d'alcool, il se sépare sous forme de lamelles jaunes.

Le *foie de soufre* (mélange de sulfate et de tétrasulfure de sodium) s'obtient, sous forme d'une masse rouge hygroscopique, par fusion d'un mélange à parties égales de soufre et de carbonate de sodium. A l'air il se recouvre d'une couche blanchâtre formée d'un mélange de soufre et d'hyposulfite de sodium.

Sels de Sodium.

AZOTATE DE SODIUM — AzO^3Na

(*Salpêtre du Pérou.*)

Propriétés. — Cristaux anhydres, déliquescents, très solubles dans l'eau (80 p. 100 à + 10°, 220 p. 100 à l'ébullition), peu solubles dans l'alcool fort, fusibles à 310°. A une température plus élevée, il se décompose d'abord en oxygène et azotite, puis en oxygène, azote et oxyde de sodium.

Fabrication. — L'azotate de sodium s'extrait, au Pérou, des *calicheras* ou amas de salpêtre naturel d'une puissance de 1 à 5 mètres, en général recouverts d'une couche de sable et d'argile.

Le salpêtre brut est introduit dans de grandes chaudières ver-

ticales remplies d'eau et chauffées à la vapeur. La dissolution effectuée, on laisse poser et le liquide clair est envoyé dans des cristallisoirs en bois où le salpêtre se dépose. Le résidu insoluble, soumis à un lavage, fournit des eaux faibles pour l'opération suivante. Quant aux eaux mères de cristallisation, elles rentrent dans la fabrication jusqu'à ce qu'elles soient trop chargées de sels étrangers. Elles sont alors mises de côté pour la fabrication de l'iode. Le salpêtre ainsi obtenu est de nuance grisâtre et renferme de 95 à 97 p. 100 de nitrate de sodium. Pour le purifier, il suffit de le soumettre à un lavage à l'eau froide, puis à une nouvelle cristallisation.

Applications. — Il est employé pour la fabrication de l'acide nitrique, de l'azotate de potassium et comme engrais.

AZOTITE DE SODIUM — AzO^2Na

Cristaux déliquescents, très solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool à 90°.

On l'obtient par l'action de la chaleur sur l'azotate de sodium, on reprend la masse par un peu d'eau et on précipite par l'alcool l'azotate non décomposé.

On le prépare industriellement par réduction du nitrate de sodium par le plomb. On fond le nitrate dans une chaudière en fonte et on y ajoute, par petites portions, environ 250 p. 100 de plomb coulé en feuilles minces. Le métal s'oxyde en donnant de la litharge et, au bout de 3 heures, l'opération est terminée. On reprend par l'eau bouillante, on évapore à 42° B. et on fait cristalliser.

Le nitrite de sodium est employé dans la fabrication de diverses matières colorantes artificielles.

BORATE DE SODIUM — $2Bo^2O^3, Na^2O$

(Tétraborate disodique ou borax.)

Propriétés. — Le borax se présente sous deux formes cristallines : Le *borax prismatique* $Bo^4O^7Na^2 + 10H^2O$ ou borax ordinaire ;

il renferme 47 p. 100 d'eau et s'effleurit dans l'air sec. On l'obtient par cristallisation de sa solution à la température ordinaire.

Le *borax octaédrique* $Bo^4O^7Na^2 + 5H^2O$; il renferme 30 p. 100 d'eau, dans l'air humide il absorbe de l'eau et devient opaque. On l'obtient par cristallisation de sa solution à 60°.

Le borax est insoluble dans l'alcool ; chauffé, il fond dans son eau de cristallisation en se boursouflant, puis devient anhydre ; il éprouve alors la fusion ignée et se solidifie sous forme d'un verre transparent. Fondu, il dissout un grand nombre d'oxydes métalliques.

Fabrication. — *Par l'emploi de l'acide borique de Toscane.* — Dans une cuve en bois doublée de plomb, on introduit 2,000 litres d'eau et 1,200 kilogrammes de cristaux de soude. On porte la liqueur à l'ébullition par un courant de vapeur, puis on y ajoute peu à peu 1,000 kilogrammes d'acide borique en évitant que le liquide ne déborde par le dégagement d'acide carbonique. L'opération terminée, la liqueur, marquant 21° B., est envoyée dans des récipients en plomb où le borax cristallise.

Pour le raffiner on le redissout dans l'eau et la solution, amenée à 21° B., est coulée dans un grand cristallisoir en plomb, fermé par une plaque de même métal et entouré d'une double enveloppe remplie de charbon destiné à éviter un refroidissement trop rapide. Au bout d'un mois, la cristallisation est terminée et les cristaux obtenus sont prismatiques. Pour obtenir des cristaux octaédriques la liqueur est concentrée jusqu'à 30° B. à l'ébullition, puis introduite dans le cristallisoir. Vers 80°, la cristallisation commence et, quand la température a atteint 50°, on soutire les eaux mères afin d'éviter la formation de cristaux prismatiques.

Par l'emploi du tinkal. — Le tinkal ou borax de l'Inde est toujours mélangé à de fortes proportions de sulfate et de carbonate de sodium et de matières terreuses. Pour le purifier on le soumet d'abord à des lavages à l'eau froide, puis on le fait cristalliser comme dans la méthode précédente.

Au moyen du borate de calcium naturel. — Le minerai, réduit

en poudre, est soumis à une ébullition prolongée avec une solution de carbonate de sodium ; il se forme du carbonate de calcium insoluble et un mélange de borax ordinaire, $2Bo^2O^3,Na^2O$ et de borate neutre BoO^2Na, qu'on transforme en borax en faisant passer dans la liqueur décantée un courant d'acide carbonique.

$$4(BoO^2Na) + CO^2 = 2Bo^2O^3,Na^2O + CO^3Na^2$$

Le borax qui se dépose est purifié par cristallisation et l'eau mère, chargée de carbonate de sodium, rentre dans la fabrication.

Applications. — Le borax est employé dans la fabrication de certains verres et émaux. Par la propriété qu'il possède de dissoudre les oxydes métalliques on s'en sert pour la soudure des métaux. Il est très employé comme antiseptique pour la conservation des viandes et le pansement des plaies.

CARBONATE NEUTRE DE SODIUM — CO^3Na^2

Propriétés. — Poudre blanche, fusible au rouge, insoluble dans l'alcool, très soluble dans l'eau ; son maximum de solubilité (51 p. 100) est situé vers 36°.

Il forme plusieurs hydrates :

L'hydrate $CO^3Na^2 + 10H^2O$ ou carbonate du commerce (*cristaux de soude*), est en gros cristaux transparents, efflorescents, fusibles à 34° dans leur eau de cristallisation.

L'hydrate $CO^3Na^2 + 7H^2O$, s'obtient par cristallisation à 25° de sa solution sursaturée.

L'hydrate $CO^3Na^2 + 5H^2O$, se forme par efflorescence à 12° de l'hydrate à $10H^2O$.

Enfin l'hydrate $CO^3Na^2 + H^2O$ prend naissance par efflorescence du même sel à + 37°,5.

Fabrication par incinération des plantes. — Les plantes récoltées sur le bord de la mer (algues, varechs) sont incinérées

dans des fosses en présence d'un excès d'air. L'opération est conduite de façon à déterminer une demi-fusion de la masse qu'on brise après son refroidissement en fragments plus ou moins volumineux. Les pierres de soude ainsi obtenues sont poreuses, de nuance grisâtre et renferment de 5 à 25 p. 100 de carbonate de sodium.

Procédé Leblanc. — Ce procédé est basé sur la réaction au rouge d'un mélange de sulfate de sodium, de carbonate de calcium et de charbon.

$$SO^4Na^2 + 2C = Na^2S + 2\,CO^2$$
$$Na^2S + CO^3Ca = CO^3Na^2 + CaS$$

Les proportions employées sont :

Sulfate de sodium.	100	parties.
Craie.	100	—
Houille.	50 à 60	—

L'opération s'effectue, soit dans des fours à réverbère, soit dans des fours tournants.

Fours à réverbère. — Ces fours sont à une ou deux soles, et, suivant leurs dimensions, reçoivent par charge de 300 à 1,000 kilogrammes de mélange qu'on étale d'abord sur la sole supérieure, puis qu'on fait ensuite passer sur la sole inférieure dès qu'elle est

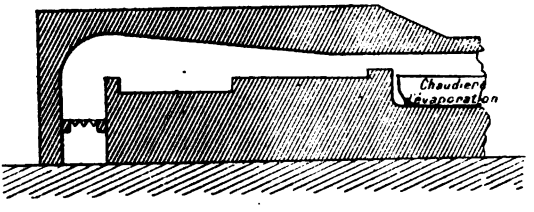


Fig. 67.

libre, en même temps qu'on enfourne une nouvelle charge sur la sole supérieure. Dès que le mélange, soumis à l'action directe du feu, commence à fondre, on le brasse énergiquement à l'aide de rateaux dont le manche est soutenu par des rouleaux en fonte dont

chaque porte est munie ; au bout de trois quarts d'heure la masse est devenue très fluide et laisse dégager des bulles d'oxyde de carbone qui brûlent à sa surface. Un quart d'heure plus tard, le dégagement de gaz se ralentit, l'opération est terminée et on fait tomber la masse pâteuse dans des wagonnets en tôle.

Du soin apporté au brassage et du plus ou moins d'expérience que possède l'ouvrier à bien saisir la fin de l'opération dépendent les rendements en carbonate de sodium.

La chaleur perdue des fours est en général utilisée pour la concentration des lessives.

Fours tournants. — Le four se compose d'un cylindre en tôle revêtu à l'intérieur d'une garniture en briques réfractaires. Il

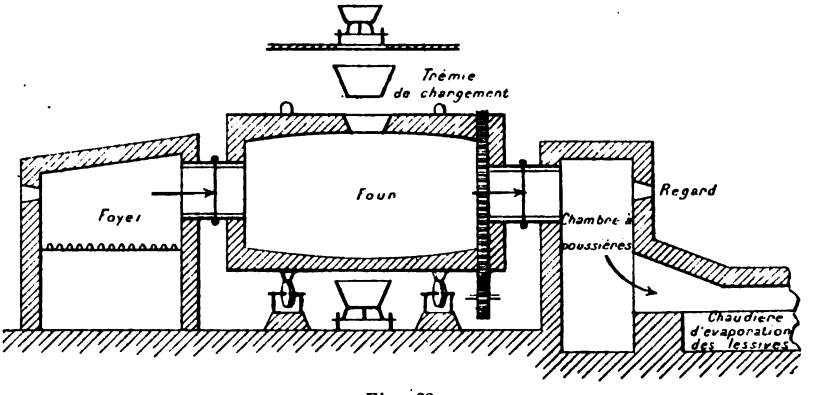


Fig. 68.

repose sur quatre galets et est muni d'une roue dentée actionnée par un moteur à vapeur qui permet de lui imprimer un mouvement de rotation sur lui-même.

La flamme du foyer le traverse dans toute sa longueur et les gaz chauds, après avoir circulé dans une chambre à poussière, sont utilisés pour le chauffage des chaudières d'évaporation des lessives. Sur les côtés de la chambre à poussière se trouvent des regards qui permettent de surveiller la marche de l'opération.

Les proportions de sulfate de sodium, de charbon et de craie sont les mêmes que celles employées dans les fours à réverbère ; la proportion de craie peut seule être un peu diminuée.

Le four, étant porté au rouge, est arrêté dans une position telle que son ouverture soit placée au-dessous de la trémie de chargement; on y introduit la totalité de la craie et les deux tiers seulement du charbon; on ferme la porte de chargement et on fait tourner le cylindre pendant environ une heure à raison de un tour par 4 minutes. Cette phase de l'opération a surtout pour but de transformer une partie de la craie en chaux qui plus tard, en s'hydratant, facilitera le lessivage de la soude brute. On achève ensuite le chargement avec le reste du charbon et la totalité du sulfate et on fait encore tourner le four pendant une demi-heure avec la même vitesse. Lorsque la masse est devenue plus fluide et que des flammes jaunâtres commencent à apparaître, on active le mouvement de rotation jusqu'à 2 et 3 tours à la minute. L'opération étant terminée, on arrête le cylindre de manière que son ouverture soit en bas et l'on reçoit la masse pâteuse dans des wagonnets disposés au-dessous. La durée totale de l'opération est d'environ deux heures et quart.

Les pains de soude brute ainsi obtenus sont poreux et de teinte violacée uniforme, des marbrures de nuances diverses seraient l'indice d'un manque d'homogénéité résultant d'un brassage imparfait; ils renferment :

Comme matières solubles : 35 à 45 p. 100 de carbonate de sodium et 3 à 6 p. 100 de sulfate, silicate, aluminate, chlorure de sodium.

Comme matières insolubles : 25 à 33 p. 100 de sulfure de calcium, 8 à 10 p. 100 de chaux vive et de petites quantités de carbonate de calcium, d'oxyde de fer, de sulfure de fer, de charbon, de silice, etc...

Avant leur lessivage, les pains sont abandonnés dans un magasin pendant quelque temps au contact de l'air; la chaux qu'ils renferment, en s'hydratant, fendille la masse et rend les blocs plus poreux; en hiver on obvie à la sécherese de l'air par des injections de vapeur.

Lessivage. — L'appareil de *Shanks* se compose de 4 ou 6 cuves en tôle munies d'un double fond perforé sur lequel on dispose la soude concassée en fragments de la grosseur du poing. Chaque

cuve est munie de deux rigoles inférieures dans lesquelles plongent deux tubes ; l'un sert à établir une communication entre deux cuves voisines, l'autre est muni d'une articulation qui, lorsqu'elle est abaissée, permet aux lessives de s'écouler au dehors.

L'eau employée pour le lessivage doit être maintenue à 35-40°; une température plus élevée favoriserait la formation de la soude caustique et du sulfure de sodium par suite de la réaction de la chaux et du sulfure de calcium sur le carbonate de sodium.

$$CO^3Na^2 + CaO + H^2O = CO^3Ca + 2NaOH$$
$$CO^3Na^2 + CaS = CO^3Ca + Na^2S$$

L'appareil étant en marche, l'eau arrive dans la cuve n° 1 la plus épuisée, déplace la lessive qu'elle renferme, la refoule dans la cuve n° 2 où le même phénomène se reproduit ainsi que dans les cuves n° 3 et n° 4, d'où finalement la lessive concentrée s'écoule

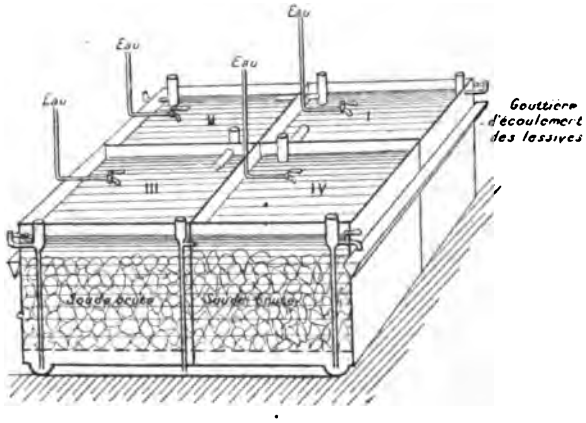


Fig. 69.

au dehors. Le lessivage s'effectue ainsi d'une façon méthodique. Lorsque la soude de la première cuve est épuisée et que le liquide qui s'en écoule ne marque plus qu'un quart à un demi-degré, on interrompt sa communication avec la cuve voisine. On vide la cuve, on la remplit de soude neuve, elle devient alors la dernière de la série et l'eau pure est envoyée dans la cuve n° 2. Le résidu ou *charrée de soude* est en général utilisé pour la régénération du soufre qu'il renferme à l'état de sulfure de calcium.

Quant aux lessives, elles sont de nuance pâle et marquent de 20 à 28° B.

Elles renferment :

20 à 25 p. 100 de carbonate de sodium, 4 à 5 p. 100 d'hydrate de sodium, 2 à 3 p. 100 de sulfate, chlorure, silicate et aluminate de sodium et de petites quantités de sulfure double de sodium et de fer.

Fabrication des sels de soude. — *Sel de soude caustique.* — Le sel de soude caustique s'obtient par évaporation des lessives jusqu'à siccité dans un four à réverbère ou *four marseillais*. La lessive, d'abord introduite dans la chaudière supérieure, est évaporée jusqu'à 36° B., à chaud, ce dont on est averti par la formation à sa surface d'une croûte cristalline. A l'aide d'un siphon en fer on la transvase alors sur la sole du four.

On ouvre le tirage en grand, l'évaporation devient très active et bientôt la masse se recouvre d'une croûte cristalline rougeâtre qu'on brise au fur et à mesure de sa formation afin de renouveler les surfaces et de faciliter l'oxydation des sulfures et des matières organiques. Au bout de deux heures, l'évaporation est terminée A l'aide d'un ringard en fer, on promène le sel d'avant en arrière du four et on écrase tous les blocs un peu volumineux de façon à présenter toutes leurs parties à l'action oxydante de la flamme. Dès que le sel est devenu complètement blanc, on le décharge dans un wagonnet en tôle. Après son refroidissement on le passe au crible et tous les morceaux trop volumineux et incomplètement désulfurés sont reportés aux bacs de lessivage.

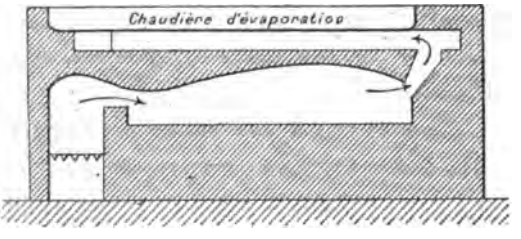


Fig. 70.

Ce sel de soude titre en général 80 à 85 degrés et renferme 60 à 70 p. 100 de carbonate de sodium et 10 à 18 p. 100 de soude caustique. Bien préparé, il ne doit pas donner de coloration noire avec le plombite de sodium.

Sel de soude non caustique. — On l'obtient en recueillant les sels au fur et à mesure qu'ils se déposent pendant l'évaporation des lessives.

Les chaudières d'évaporation sont chauffées, soit à *feu nu*, soit à *feu inférieur*.

L'évaporation à *feu nu* s'effectue dans de grands bassins plats en tôle disposés sous une voûte en maçonnerie et chauffés en général par la flamme des fours tournants qu'on fait circuler à la surface du liquide (p. 190).

Sur les côtés de la chaudière sont deux ouvreaux pour l'enlèvement du sel. Pendant l'opération, ces ouvreaux sont fermés par deux portes en fonte lutées à la chaux. Au fur et à mesure de l'évaporation, on maintient la chaudière pleine par des additions de lessive et, quand toute la masse est transformée en une bouillie cristalline, on ouvre les portes et on fait tomber le sel dans une caisse munie d'un double fond perforé. Les eaux mères ou *eaux rouges* s'écoulent au dehors et le sel reste sur le filtre où il s'égoutte ; on le soumet ensuite à la calcination dans un four à réverbère. Quant aux eaux rouges, elles sont utilisées pour la fabrication de la soude caustique.

L'évaporation à *feu inférieur* s'effectue, soit dans des chaudières plates munies d'une rigole où vient se réunir le sel, soit, plus généralement, dans des chaudières en forme de bateau, surmontées d'une hotte en bois. Dès que le sel commence à se précipiter, on brise la croûte qui se forme à la surface et, toutes les six heures, on pêche le sel qu'on dépose dans des égouttoirs disposés au-dessus des chaudières, en même temps qu'on remplace le liquide évaporé par de nouvelle lessive. Lorsque les sels pêchés sont devenus trop impurs, on vide la chaudière, et les eaux mères ou eaux-rouges sont, comme dans le cas précédent, utilisées pour la fabrication de la soude caustique.

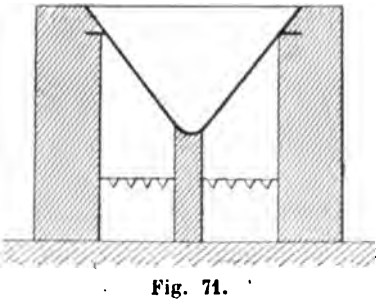


Fig. 71.

En recueillant séparément les produits qui se déposent succes-

sivement pendant l'évaporation on obtient des sels de soude à divers degrés de pureté. Ces sels bien égouttés sont ensuite calcinés dans un four à réverbère, soit seuls, soit mélangés avec un peu de sciure de bois qui, en brûlant, fournit de l'acide carbonique et transforme la soude en carbonate de sodium.

Fabrication des cristaux de soude. — Les cristaux de soude s'obtiennent par cristallisation de solutions concentrées de sel de soude non caustique et complètement désulfuré. Ils répondent à la formule $CO^3Na^2 + 10H^2O$ et renferment 64 p. 100 d'eau.

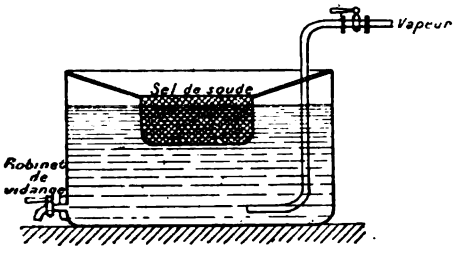


Fig. 72.

Le sel de soude est introduit dans un panier en tôle perforée maintenu à la partie supérieure d'une cuve remplie d'eau qu'on porte à l'ébullition par un courant de vapeur. Lorsque la solution marque à chaud 30 à 35° B., on l'abandonne à elle-même, les impuretés se déposent et le liquide clair est envoyé dans les cristallisoirs.

En Angleterre, on se sert de caisses en tôle ou de marmites en fonte de 2^m,75 de diamètre. La cristallisation dure 15 à 20 jours en hiver et trois semaines en été. On débouche l'orifice inférieur et on brise les cristaux qu'on fait égoutter sur des tables inclinées en bois.

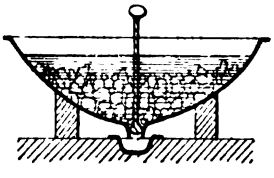


Fig. 73.

En France, on se sert de petites marmites en fonte de 50 centimètres de diamètre et 20 centimètres de profondeur qu'on remplit de lessive au moyen d'un tuyau en caoutchouc. La cristallisation dure 48 à 72 heures. On perce la croûte cristalline, on fait égoutter les eaux mères, puis on plonge quelques instants le fond des marmites dans l'eau bouillante. Les cristaux adhérents aux parois éprouvent un commencement de fusion et, en retournant la marmite, on détache le pain de cristaux qu'on fait d'abord égoutter, puis qu'on brise et porte dans des séchoirs maintenus à 15 ou 20°.

Régénération du soufre des charrées de soude. — Les charrées de soude provenant du lessivage de la soude brute renferment, à l'état de sulfure de calcium, la presque totalité du soufre provenant du sulfate de sodium employé pour la fabrication de la soude.

Elles se présentent sous forme d'une masse grenue, humide, friable, de nuance gris verdâtre. Elles constituent un résidu encombrant. Abandonnées à l'air, elles se transforment peu à peu en polysulfures de calcium solubles, hyposulfites, sulfites, qui, s'infiltrant dans le sol, peuvent contaminer les nappes d'eau souterraines.

Si donc l'extraction du soufre que ces charrées renferment n'offre pas de grands bénéfices, il présente, dans tous les cas, l'avantage de débarrasser l'usine d'un résidu encombrant et nuisible.

Procédé Mond et Schaffner. — Les charrées de soude sont d'abord abandonnées en tas au contact de l'air; lorsqu'elles ont pris une teinte verdâtre, on les porte dans des bassins où, par une insufflation d'air, on achève leur oxydation; la température s'élève jusqu'à près de 100° et, au bout de douze à quatorze heures, on les soumet à un lessivage méthodique. On obtient ainsi des lessives jaunes renfermant la majeure partie du soufre de la charrée à l'état de polysulfures et d'hyposulfite de calcium.

Ces lessives sont introduites dans deux grands récipients en fonte ou en pierre, communiquant l'un avec l'autre par des tubes munis de robinets. Dans l'un des récipients on verse de l'acide chlorhydrique. Lors de la mise en route, il se dégage d'abord de l'hydrogène sulfuré résultant de la décomposition des polysulfures puis l'acide réagissant sur l'hyposulfite le décompose en soufre qui se précipite et acide sulfureux qui, traversant le liquide du deuxième bassin, transforme les polysulfures en soufre et hyposulfite.

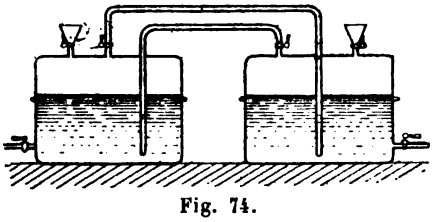


Fig. 74.

$$S^2O^3Ca + 2HCl = CaCl^2 + S + SO^2 + H^2O$$
$$2CaS^4 + 3SO^2 = 2S^2O^3Ca + 7S$$

Par une arrivée de vapeur on chasse tout l'acide sulfureux dis-

sous, puis, vidant ce premier bassin, on le remplit de nouvelle lessive. On introduit alors de l'acide chlorhydrique dans le deuxième bassin et comme celui-ci ne contient plus de polysulfures, mais des hyposulfites, il ne se dégage que de l'acide sulfureux qui à son tour transforme les polysulfures du premier récipient en soufre et hyposulfite.

Le liquide acide extrait des récipients, étant abandonné au repos, laisse déposer le soufre qu'il renferme mélangé de sulfate de calcium. On lave le précipité, puis on le fait fondre dans un autoclave sous une pression de 1,5 à 2 atmosphères.

Le sulfate de calcium reste en suspension dans l'eau et le soufre fondu vient se réunir à la partie inférieure du récipient, d'où on le coule dans des moules où il se solidifie.

Fabrication du carbonate de sodium par l'ammoniaque. — Ce procédé est basé sur la réaction du chlorure de sodium sur le bicarbonate d'ammonium

$$CO^3HAzH^4 + NaCl = CO^4HNa + AzH^4Cl$$

puis décomposition par la chaleur du bicarbonate de sodium formé.

$$2CO^3HNa = CO^3Na^2 + CO^2 + H^2O$$

Ce procédé fut mis en œuvre pour la première fois en 1855 par MM. Schœsing et Rolland; mais, pour des raisons financières, il dut bientôt être abandonné et ce n'est qu'en 1863 que MM. E. et A. Solvay, après de nombreux essais, parvinrent à en faire la base d'une nouvelle industrie qui devait bientôt prendre un développement considérable.

Procédé Solvay. — *Préparation de la saumure ammoniacale.* — La saumure ou solution saturée de chlorure de sodium est, suivant la situation de l'usine, soit fournie toute préparée par des mines de sel gemme, soit obtenue par dissolution du sel marin dans l'eau.

Lorsque la saumure est fournie toute préparée par une mine de sel gemme, il faut d'abord la débarrasser du chlorure de magnésium qu'elle renferme, qui compliquerait la réaction et surtout diminue-

rait la solubilité du chlorure de sodium. A cet effet, on précipite la magnésie par de la chaux, puis celle-ci par du carbonate d'ammonium ; on laisse poser, puis on redissout du sel solide dans la saumure de façon à l'amener à 23 ou 24° B.

La saturation par le gaz ammoniac s'effectue dans un récipient ou *absorbeur* communiquant avec un ou plusieurs réservoirs, munis d'un agitateur, dans lesquels, par suite du changement de densité résultant de l'absorption de l'ammoniaque, il s'établit une

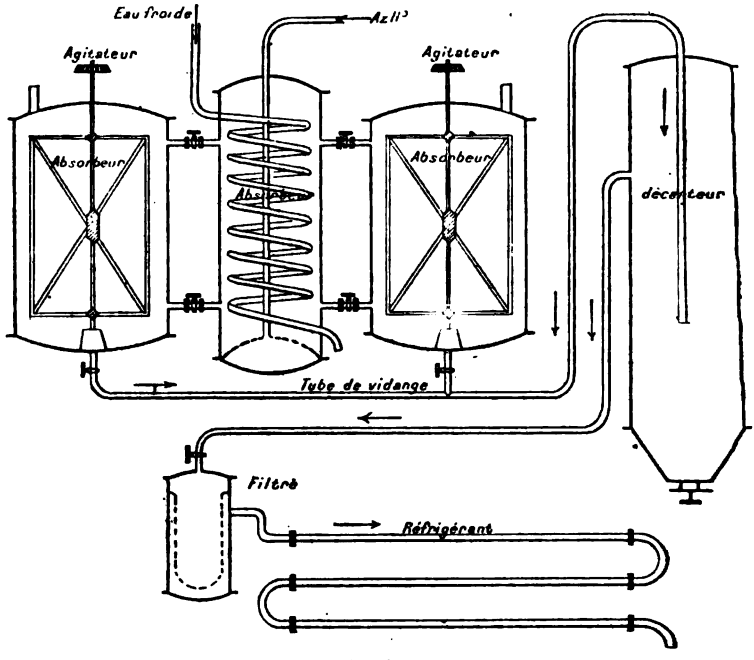


Fig. 75.

circulation qui favorise le mélange des liquides. Un serpentin, traversé par un courant d'eau froide, sert à absorber la chaleur dégagée pendant la réaction.

Les gaz non absorbés se rendent dans un laveur qui retient les dernières traces d'ammoniaque.

La saturation terminée, on fait passer, par pression, la saumure dans le *décanteur* où se déposent les matières en suspension, puis à travers un filtre en feutre et enfin dans un serpentin où elle est refroidie par un courant d'eau.

Lorsqu'on fait usage de sel marin, on préfère en général dissoudre le sel dans de l'ammoniaque caustique. Dans tous les cas, la saumure ammoniacale une fois obtenue et filtrée est soumise aussitôt à la carbonatation.

Carbonatation. — La saturation de la saumure ammoniacale par l'acide carbonique s'effectue d'une façon méthodique dans de grands cylindres de 20 à 24 mètres de hauteur continuellement arrosés d'eau froide et munis de cloisons perforées mobiles ayant la forme d'une calotte. Chacune de ces cloisons porte sur sa circonférence des échancrures pour la circulation des liquides et des gaz, et repose sur un plateau horizontal percé d'un orifice central.

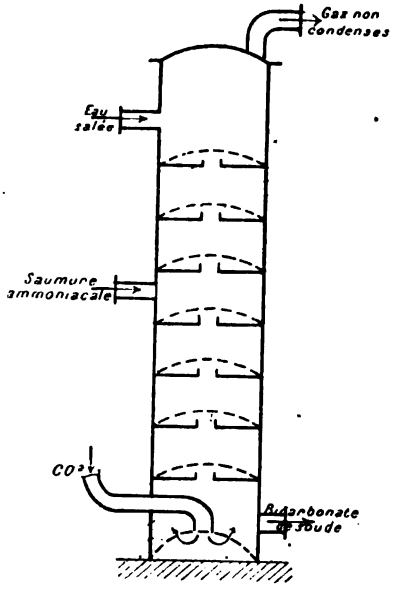


Fig. 76.

La saumure ammoniacale est introduite dans la colonne vers son milieu en même temps que sur les plateaux supérieurs on fait arriver de petites quantités d'eau salée. L'acide carbonique pénètre dans l'appareil par sa partie inférieure sous une pression de 1,5 à 2 atmosphères. Une partie de ce gaz est fournie à l'état pur par la décomposition par la chaleur du bicarbonate de sodium provenant d'une opération précédente, l'autre partie par un four à chaux. On commence d'abord la carbonatation avec l'acide carbonique du four à chaux qui, quoique mélangé de gaz inertes, est facilement absorbé; il se forme du carbonate neutre d'ammonium qu'on transforme en bicarbonate au moyen de l'acide carbonique pur provenant de la décomposition du bicarbonate de sodium. La détente qu'éprouve le gaz en arrivant dans la colonne détermine un refroidissement très notable qui, joint à l'arrosage extérieur, maintient la température à 20 ou 30 degrés.

Quant aux gaz non absorbés, ils abandonnent une partie de l'ammoniaque qu'ils ont entraînée dans la solution de sel qui

occupe la partie supérieure de l'appareil, puis traversent une colonne à coke arrosée d'acide sulfurique qui en absorbe les dernières portions.

L'ammoniaque ainsi transformée en bicarbonate d'ammonium réagit sur le chlorure de sodium et du bicarbonate de sodium se précipite sous forme d'une poudre cristalline qui, peu à peu, gagne la partie inférieure de la colonne d'où elle s'échappe par une tubulure latérale. En réglant convenablement l'arrivée de la saumure ammoniacale et l'écoulement de l'eau chargée de bicarbonate de sodium, l'opération peut être rendue continue.

Filtration du bicarbonate de sodium. — Le filtre se compose d'une plaque perforée recouverte d'une toile sur laquelle le liquide, chargé de bicarbonate de sodium, est distribué au moyen d'un tourniquet hydraulique. La filtration est activée par le jeu d'une pompe qui détermine un vide partiel sous le filtre et envoie en même temps les eaux chargées de chlorhydrate d'ammonium dans des réservoirs. Quand la couche de sel déposé est assez épaisse, on la soumet à un lavage à l'eau, puis on élimine l'eau interposée par une aspiration d'air.

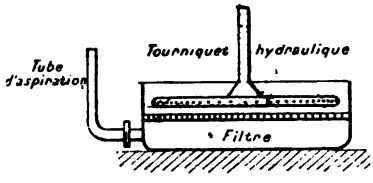


Fig. 77.

Décomposition du bicarbonate de sodium. — Cette décomposition s'effectue dans de grandes capsules closes en fonte chauffées par un foyer. Le sel, constamment remué par des racloirs, passe à l'état de carbonate neutre de sodium ou sel de soude et l'acide carbonique qui se dégage est aspiré par des pompes, refroidi et envoyé dans les appareils de carbonatation.

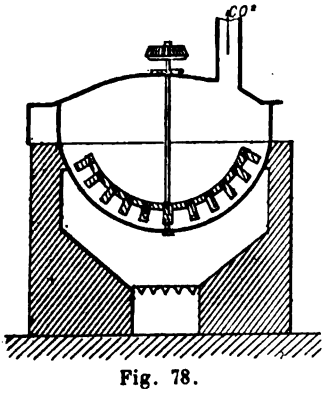


Fig. 78.

Le sel de soude ainsi préparé est plus pur que celui obtenu par le procédé Leblanc et ne renferme pas de soude caustique ; mais, n'ayant pas subi de commencement de fusion, il est plus léger et plus pulvérulent.

ce qui entrave un peu son emploi dans les verreries où il est plus facilement entraîné dans les fours par le courant gazeux. On obvie à cet inconvénient en le soumettant à une calcination sur la sole d'un four à réverbère.

Régénération de l'ammoniaque. — Les liquides dont on a séparé le bicarbonate de sodium renferment, à l'état de carbonate et de chlorhydrate d'ammonium, la totalité de l'ammoniaque mise en œuvre qu'il importe de régénérer d'une façon aussi complète que possible.

L'appareil de distillation se compose d'une colonne à rectifier dans laquelle l'eau ammoniacale arrive par la partie supérieure.

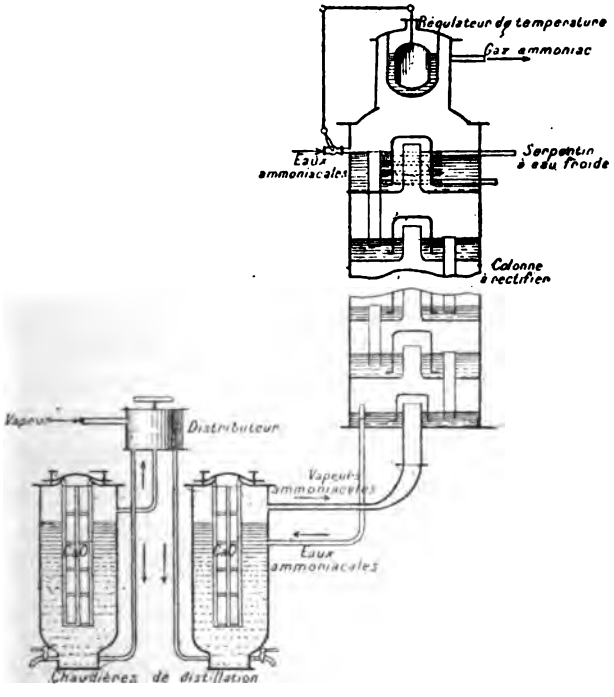


Fig. 79.

Sous l'influence de la vapeur déjà chargée d'ammoniaque, qui la traverse de bas en haut, elle perd la majeure partie de son carbonate d'ammonium, puis se rend dans une batterie de quatre chaudières distillatoires qu'elle traverse successivement. Ces

chaudières sont munies d'un panier à claire-voie rempli de chaux vive et communiquent avec un distributeur qui permet d'isoler l'une ou l'autre pour la vidange et le nettoyage. La vapeur nécessaire à la distillation se rend, après avoir traversé le distributeur, dans la chaudière renfermant le liquide le plus épuisé, en chasse les dernières traces d'ammoniaque, traverse les deux autres chaudières où elle s'enrichit de l'ammoniaque résultant de la décomposition du chlorhydrate d'ammonium par la chaux, puis se rend dans la colonne. Comme il importe que le gaz ammoniac, qui est destiné à la saturation de la saumure, soit aussi sec que possible, le compartiment supérieur de la colonne est muni d'un serpentin traversé par un courant d'eau froide, qui refroidit les vapeurs et les amène au maximum d'enrichissement.

Dans le but de régler la marche de l'appareil, le gaz, avant de se dégager, circule autour d'un bassin plein d'eau dans lequel plonge un flotteur qui, au moyen d'un levier, commande le robinet d'introduction de l'eau ammoniacale. Si la température s'élève, l'eau diminue de densité, le flotteur s'enfonce et ferme le robinet, si la température s'abaisse, l'effet contraire se produit.

Procédé par la cryolithe. — La *cryolithe* ou fluorure double d'aluminium et de sodium $Al^2Na^6Fl^{12}$ est mélangée avec trois fois son poids de chaux ou une quantité équivalente de carbonate de calcium et soumise à la calcination dans un four à réverbère dont la sole, formée de dalles réfractaires, est chauffée en dessus et en dessous au moyen de deux foyers distincts. On porte le mélange au rouge de façon à le fritter sans en déterminer la fusion. Il se forme un mélange de fluorure de calcium et d'aluminate de sodium.

$$Al^2Na^6Fl^{12} + 6CO^3Ca = 6CaFl^2 + Al^2O^3, 3Na^2O + 6CO^2$$

Au bout de deux heures, l'opération est terminée. La masse est retirée du four et soumise à un lavage à l'eau chaude et la liqueur marquant 30° B., formée d'une solution d'aluminate de sodium, est décomposée à chaud par un courant d'acide carbonique. L'alumine qui se sépare est utilisée pour la fabrication du sulfate d'alu-

minium et la solution de carbonate de sodium est transformée, soit en soude caustique, soit en cristaux de soude.

CARBONATE ACIDE DE SODIUM — CO^3HNa

(*Bicarbonate de sodium.*)

Propriétés. — Cristaux inaltérables dans l'air sec. Dans l'air humide il se transforme en sesquicarbonate et, par la chaleur, en carbonate neutre. Il est peu soluble dans l'eau (9 p. 100 à + 15°). Sa solution, dans le vide ou chauffée à 70°, perd de l'acide carbonique.

Fabrication. — Ce sel s'obtient en faisant arriver de l'acide carbonique dans une chambre en maçonnerie à l'intérieur de laquelle sont disposés des châssis recouverts de cristaux de soude. Toute l'eau des cristaux de soude s'écoule, entraînant avec elle les sels étrangers et le bicarbonate peu soluble reste sur les châssis; on le dessèche dans un courant d'acide carbonique sec chauffé à 40°.

A Vichy, on utilise pour sa fabrication l'acide carbonique qui se dégage des sources d'eaux minérales.

Enfin ce sel est encore produit en grandes quantités dans la fabrication du sel de soude par le procédé à l'ammoniaque.

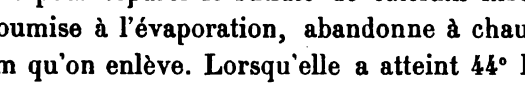
Applications. — Il est employé en médecine et pour la fabrication des eaux gazeuses artificielles.

CHLORATE DE SODIUM — ClO^3Na

Propriétés. — Cristaux anhydres, un peu hygroscopiques, très solubles dans l'eau (99 p. 100 à + 20°, 333 p. 100 à l'ébullition), solubles à froid dans 34 parties d'alcool. Ses propriétés sont les mêmes que celles du chlorate de potassium.

Fabrication. — Le chlorate de sodium s'obtient par l'action du sulfate de sodium sur le chlorate de calcium (procédé de MM. Pechiney et Cie, de Salindres).

Le chlorate de calcium est obtenu, comme dans la fabrication du chlorate de potassium, par l'action du chlore sur un lait de chaux. Le liquide, marquant 20° B., est évaporé jusqu'à 48° B. chaud, puis abandonné au refroidissement. Il se forme une abondante cristallisation de chlorure de calcium hydraté qu'on essore. A la liqueur obtenue, on ajoute une certaine quantité de chaux qui précipite une partie du chlorure de calcium qu'elle renferme sous forme d'un oxychlorure insoluble, on filtre et on traite la liqueur par une solution de sulfate de sodium. Il se forme du chlorate de sodium et un peu de chlorure de sodium grâce à la présence du chlorure de calcium encore existant.



$$(ClO^3)^2Ca + SO^4Na^2 = 2\ ClO^3Na + SO^4Ca$$
$$CaCl^2 + SO^4Na^2 = 2NaCl + SO^4Ca$$

On filtre pour séparer le sulfate de calcium insoluble et la liqueur, soumise à l'évaporation, abandonne à chaud du chlorure de sodium qu'on enlève. Lorsqu'elle a atteint 44° B. on l'envoie dans des cristallisoirs où le chlorate de sodium cristallise. On le purifie par une nouvelle cristallisation et on le fait sécher.

Applications. — Il est employé aux mêmes usages que le chlorate de potassium et principalement, à cause de sa grande solubilité, dans l'impression en noir d'aniline.

PHOSPHATE MONOSODIQUE — $PhO^4\ Na\ H^2 + H^2O$

(*Phosphate acide de sodium.*)

Cristaux anhydres à 108°, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

On l'obtient par addition d'acide phosphorique à une solution de phosphate disodique et évaporant la liqueur.

PHOSPHATE DISODIQUE — $PhO^4\ Na^2\ H + 12\ H^2O$

(*Phosphate de sodium ordinaire.*)

Cristaux s'effleurissant à l'air en perdant 5 H^2O, anhydres à 100°,

solubles dans l'eau (5,8 p. 100 à + 15°, 99,5 p. 100 à l'ébullition). A 300° il se transforme en pyrophosphate $Ph^2 O^7 Na^4$.

On le prépare en précipitant par du carbonate de sodium la solution de phosphate monocalcique qu'on obtient par l'action de l'acide sulfurique, soit sur de la poudre d'os calcinés, soit sur le phosphate tricalcique préparé par addition de lait de chaux à la liqueur chlorhydrique résultant du traitement des os lors de la fabrication de la gélatine. On filtre pour séparer le précipité de carbonate de calcium et on fait cristalliser.

Il est employé en médecine.

PHOSPHATE TRISODIQUE — $PhO^4 Na^3 + 12 H^2 O$

Cristaux inaltérables à l'air, fusibles à 76°, solubles dans l'eau (20 p. 100 à + 15°). Sa solution est fortement alcaline et décomposable par l'acide carbonique en phosphate disodique et carbonate de sodium.

On l'obtient par addition de soude à une solution concentrée de phosphate disodique.

SULFATE NEUTRE DE SODIUM — $SO^4 Na^2$

Propriétés. — Masse amorphe, fusible au rouge, volatile au rouge blanc, insoluble dans l'alcool, soluble dans l'eau; son maximum de solubilité (53 p. 100) est situé vers 33°.

Il se dépose anhydre en chauffant à 40° sa solution saturée à 33°.

Il forme deux hydrates :

L'hydrate $SO^4Na^2 + 7H^2O$ est en cristaux transparents, peu stables, devenant rapidement opaques par suite de leur transformation en hydrate $SO^4Na^2 + 10H^2O$.

L'hydrate $SO^4Na^2 + 10H^2O$ ou *sel de Glauber* est en cristaux transparents, efflorescents, devenant anhydres à l'air.

On l'obtient par refroidissement de sa solution saturée bouillante.

Fabrication. — Le sulfate de sodium s'obtient :

a. — **Par l'action, à basse température, du chlorure de sodium sur le sulfate de magnésium.**

$$SO^4Mg + 2NaCl = SO^4Na^2 + MgCl^2$$

Les résidus du lessivage de la carnallite, dont on a extrait le chlorure de potassium, ou encore les *sels mixtes* obtenus par cristallisation des eaux mères des marais salants évaporées à 35° B. et formés en grande partie d'un mélange de sulfate de magnésium et de chlorure de sodium, sont traités par l'eau bouillante. La lessive obtenue, marquant 25 à 30° B., est abandonnée dans des réservoirs plats aux grands froids de l'hiver; le sulfate de sodium se dépose et on le purifie par une deuxième cristallisation. Quant aux eaux mères, elles sont réservées pour la fabrication du chlorure de magnésium.

b. — **Par l'action de l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium.** C'est par cette méthode qu'est obtenue, dans l'industrie, la majeure partie du sulfate de sodium, particulièrement de celui employé pour la fabrication de la soude.

La réaction a lieu en deux phases :

La première

$$SO^4H^2 + NaCl = SO^4NaH + HCl$$

a lieu à une température relativement basse.

La deuxième

$$SO^4NaH + NaCl = SO^4Na^2 + HCl$$

exige une température élevée.

Les appareils sont en général disposés en vue de réaliser séparément ces deux phases de l'opération. Dans les uns (*fours à flamme*), l'acide chlorhydrique qui se dégage est mélangé aux produits de la combustion; dans les autres (*fours à moufle*), l'acide chlorhydrique se dégage à l'état de pureté et est par suite d'une condensation plus facile.

Fours à flamme. — Le sel, soit 500 kilogrammes, est introduit dans la *cuvette* de fonte par un ouvreau latéral et, par la partie supérieure, on y fait couler 525 kilogrammes d'acide sulfurique

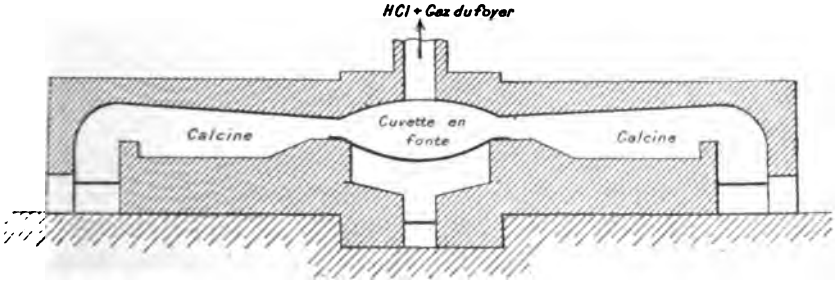


Fig. 80.

à 60° B. préalablement chauffé à 80-100°. Le four étant chaud, la réaction commence aussitôt et, lorsque la masse a pris une consistance pâteuse, on la fait passer sur la *calcine* où, sous l'influence d'une température plus élevée et d'un brassage fréquent effectué à l'aide de rateaux, la décomposition s'achève. L'opération est terminée quand il ne se dégage plus de vapeurs acides. Par des portes latérales on retire le sulfate du four et on le reçoit dans des brouettes en fer ou mieux dans une cave disposée près du four d'où un carneau conduit les vapeurs acides dans la cheminée.

Fours à moufle. — L'opération est conduite comme dans les

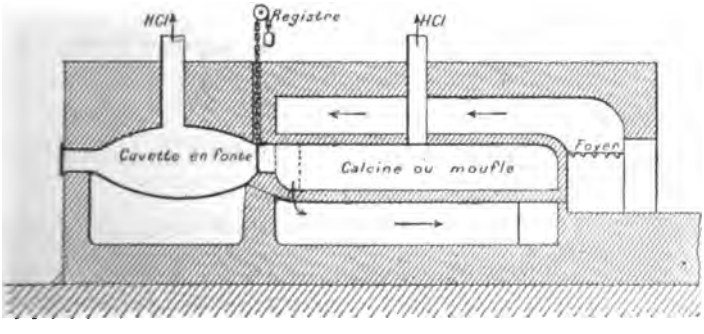


Fig. 81.

fours à flamme. Le mélange de sel marin et d'acide sulfurique est introduit dans la cuvette qui est chauffée par la chaleur perdue

de la calcine et lorsque la première phase de l'opération est terminée, on fait passer la matière dans le moufle après avoir soulevé le registre qui le sépare de la cuvette. Grâce à cette disposition, non seulement l'acide chlorhydrique n'est pas mélangé aux produits de la combustion, mais encore on peut recueillir séparément le gaz qui se dégage de la cuvette et celui qui se dégage du moufle, qui toujours est moins pur à cause de la haute température à laquelle il prend naissance.

Fours mécaniques. — Ces fours, employés surtout en Angleterre, ont pour but, par un brassage mécanique de la matière, de diminuer la main-d'œuvre qu'exigent les fours ordinaires.

Dans le four Goodmann de Newcastle, le sel est chargé par une trémie sur la sole en fonte du four. L'acide est introduit par un

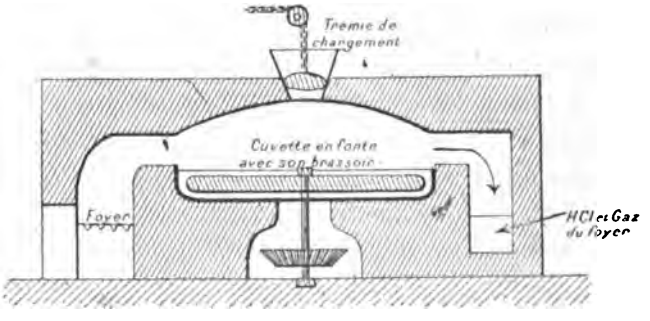


Fig. 82.

tube en plomb et la masse est agitée d'une façon continue par un brassoir en fonte, mu par un arbre vertical qui traverse le centre de la cuvette.

L'acide chlorhydrique, mélangé aux produits de la combustion, se dégage par un carneau latéral.

Dans le *four Cammack et Walter*, à marche continue, le mélange de sel et d'acide sulfurique est déversé d'une façon continue dans un grand cylindre en fonte tournant sur quatre galets et chauffé sur une grande partie de sa longueur. Une hélice, disposée à l'intérieur de ce cylindre et tournant en sens contraire, pousse le sulfate de sodium formé vers un orifice de déchargement, en même temps que l'acide chlorhydrique se dégage par un tube latéral.

c. — **Procédé de MM. Hargreaves et Robinson.** — Ce procédé est basé sur l'action, au rouge, d'un mélange d'acide sulfureux, d'oxygène et de vapeur d'eau sur le chlorure de sodium

$$SO^2 + O + H^2O + 2NaCl = SO^4Na^2 + 2HCl$$

Le gaz acide sulfureux, mélangé d'air, provenant d'un four à pyrites, est additionné de vapeur d'eau surchauffée à 300° et dirigé dans une large conduite en fonte sur laquelle sont branchés des tubes de même diamètre munis de registres permettant de l'amener à volonté dans l'un quelconque d'une série de vastes cylindres clos en fonte de $4^m,50$ de diamètre sur $3^m,50$ de hauteur remplis de chlorure de sodium. Chacun de ces cylindres communique

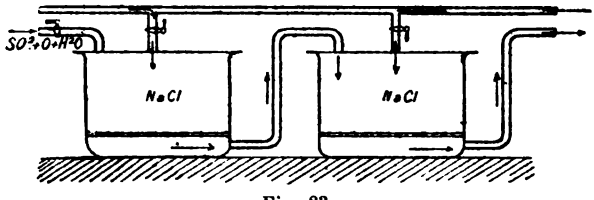


Fig. 83.

par sa partie inférieure, au moyen d'un tube coudé, avec la partie supérieure d'un cylindre voisin.

La circulation des gaz dans les cylindres s'effectue ainsi d'une façon méthodique. Quand, dans le premier cylindre, l'opération est terminée, on en extrait le sulfate de sodium formé qu'on remplace aussitôt par une nouvelle charge de chlorure de sodium, et ce cylindre devient alors le dernier de la série. La circulation des gaz dans l'appareil s'effectue au moyen d'une pompe et le gaz acide chlorhydrique formé, mélangé d'une forte proportion d'azote et d'oxygène, est envoyé dans des appareils ordinaires de condensation, après son complet refroidissement par circulation dans un long canal en poterie.

Le grand avantage de cette méthode est la suppression de la fabrication de l'acide sulfurique, indispensable, dans tous les autres procédés, à la formation du sulfate de sodium.

Condensation de l'acide chlorhydrique. — Cette condensation s'effectue toujours par dissolution du gaz dans l'eau, mais les fours

ne pouvant supporter aucune pression, il faut se contenter de faire circuler les gaz à la surface de l'eau, de là la nécessité de donner aux appareils de condensation un développement considérable, surtout lorsque l'acide chlorhydrique, comme celui provenant des fours à flamme, est mélangé à une forte proportion de gaz insolubles.

Les gaz, au sortir des fours, sont d'abord refroidis par circulation à travers une longue conduite en fonte ou en poterie, puis sont amenés dans une série de bonbonnes en grès au nombre de 80 à 120, contenant de l'eau et communiquant entre elles par de gros tubes en poterie reliés à chaque bonbonne par un joint hydraulique. Enfin, avant d'envoyer les gaz dans l'atmosphère, on leur fait encore traverser une tour remplie de coke de 30 à 40 mètres de hauteur, construite en pierres siliceuses ou en briques imprégnées de goudron. Afin de provoquer un tirage suffisant dans l'appareil, cette tour est en général mise en communication, par sa partie supérieure, avec l'une des grandes cheminées de l'usine.

Par la partie supérieure de la tour on fait arriver de l'eau qui, après avoir absorbé les dernières portions d'acide chlorhydrique, est envoyée dans les bonbonnes qu'elle traverse en sens contraire du courant gazeux par un système de siphons dont chacune d'elles est munie. Ce siphon est disposé de façon à toujours envoyer dans la bonbonne précédente l'acide le plus dense et par suite le plus concentré.

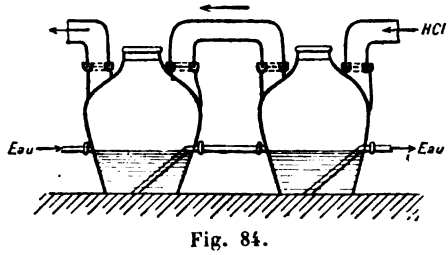


Fig. 84.

En réglant convenablement l'arrivée de l'eau dans la tour, on obtient facilement dans la première bonbonne de tête un écoulement continu d'acide concentré et fumant à 19 ou 20° Baumé.

Cet acide n'est pas pur, il est jaune et contient en général des sulfates de sodium et de calcium, de l'acide sulfureux, du fer, de l'acide arsénieux et des traces de chlore.

Applications. — Le sulfate de sodium est surtout préparé en vue

de la fabrication de la soude par le procédé Leblanc. Il est encore employé dans la fabrication du verre et, en médecine, sous le nom de sel de Glauber.

SULFATE ACIDE DE SODIUM — SO^4NaH

Cristaux transparents, devenant rapidement opaques à l'air, décomposables par l'eau ou l'alcool en sel neutre et acide libre, fusibles à 150° et décomposables, au delà de 300°, en sulfate neutre et anhydride sulfurique.

On l'obtient en chauffant un mélange de 10 parties de sulfate neutre de sodium et 7 parties d'acide sulfurique. Il prend encore naissance, comme produit secondaire, dans la fabrication de l'acide nitrique par l'action de l'acide sulfurique sur le nitrate de sodium.

Il est employé pour la fabrication de l'acide sulfurique fumant.

SULFITE ET BISULFITE DE SODIUM

On l'obtient en dirigeant de l'acide sulfureux, préparé par la combustion du soufre, dans une colonne en bois remplie de cristaux de soude disposés sur un double fond percé de trous. Le bisulfite formé se dissout dans l'eau de cristallisation du sel de soude et vient se rendre dans une cuve doublée de plomb. Il marque 35° B. Le sulfite neutre est obtenu en saturant du bisulfite de sodium par du carbonate de sodium et faisant évaporer jusqu'à cristallisation.

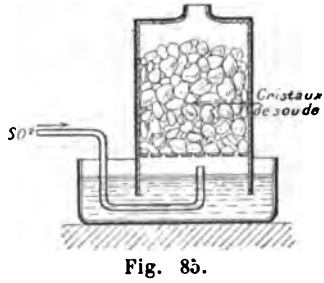


Fig. 85.

Le bisulfite de sodium est employé pour le blanchiment de la laine, la fabrication de l'hydrosulfite de sodium, la conservation des viandes et la désagrégation des matières ligneuses pour la fabrication du papier.

HYPOSULFITE DE SODIUM — $SO^2 \begin{cases} SNa \\ ONa \end{cases}$

Propriétés. — Gros cristaux transparents, renfermant $5H^2O$, fusibles à 45° dans leur eau de cristallisation, très solubles dans

l'eau avec abaissement de température, insolubles dans l'alcool. Sa solution aqueuse s'altère spontanément en laissant déposer du soufre.

Fabrication. — On le prépare au moyen des charrées de soude.

Procédé de Kopp. — On fait bouillir dans une chaudière des marcs de soude avec 10 à 15 p. 100 de soufre. Il se forme des polysulfures de calcium qu'on traite par de l'acide sulfureux dans des caisses munies d'agitateurs.

Les polysulfures sont transformés en hyposulfite de calcium ; on laisse poser et la liqueur claire est décomposée par du sulfate de sodium, il se forme du sulfate de calcium insoluble et le liquide, soumis à l'évaporation, fournit des cristaux d'hyposulfite de sodium.

Procédé Townsend et Walker. — Les charrées de soude sont abandonnées en tas à l'air, arrosées et remuées fréquemment pour faciliter leur oxydation. Les polysulfures de calcium qu'elles renferment se transforment en hyposulfites et sulfites qu'on extrait par lessivage, puis qu'on décompose, comme précédemment, par du sulfate de sodium.

Applications. — L'hyposulfite de sodium est employé comme antiputride, et pour la préparation, par double décomposition, des hyposulfites de chrôme et d'aluminine utilisés comme mordants. On s'en sert en photographie pour la fixation des images, comme dissolvant des chlorure, bromure et iodure d'argent.

SILICATES DE SODIUM

Fabrication.— Les silicates de sodium s'obtiennent dans l'industrie :

a. — Par fusion d'un mélange de sable fin et de carbonate de sodium. Le *verre soluble* ainsi obtenu ressemble au verre ordinaire et répond à la formule $Si_3O^7Na^2$.

Réduit en poudre et dissous dans l'eau bouillante, il abandonne une certaine quantité d'acide silicique et fournit une solution à 20° B., à réaction alcaline. Cette solution, évaporée jusqu'à 50° B., perd encore de l'acide silicique et le silicate qu'elle renferme

répond à la formule SiO^3Na^2, il présente une réaction plus alcaline que la solution à 20° B.

b. — Par dissolution, sous pression, de la terre d'infusoires dans de la lessive de soude caustique.

Applications. — Le silicate de sodium est employé pour la fabrication des savons, le lavage des laines, la silicatisation des pierres tendres, la fixation des mordants en teinture et en impression et pour rendre le bois et les tissus ininflammables.

VERRE

Propriétés. — Le verre est un mélange ou une combinaison d'un silicate alcalin (silicate de sodium ou de potassium) et d'un silicate terreux (silicate de calcium) ou métallique (silicate de plomb). Les silicates alcalins sont facilement fusibles et solubles dans l'eau, mais, associés à des silicates terreux, qui sont infusibles et insolubles, ils donnent un verre fusible à une température convenable pour le travail, devenant pâteux avant de se solidifier et d'une résistance suffisante à l'action de l'eau et des acides.

Les matières premières employées pour la fabrication du verre sont donc la silice, les carbonates ou sulfates de sodium ou de potassium, le carbonate de calcium ou la chaux et, dans certains cas, le minium qui communique au verre une grande fusibilité (cristal).

Pour obtenir un verre incolore, les matières premières doivent être exemptes de fer. Le fer, en effet, communique au verre une nuance verte par suite de sa transformation en silicate ferreux. Cependant, comme, par oxydation, ce silicate ferreux peut être transformé en silicate ferrique de nuance jaune peu appréciable, on peut, par addition d'un oxydant (acide arsénique ou bioxyde de manganèse), obtenir du verre blanc avec des matières premières légèrement ferrugineuses. Le bioxyde de manganèse ou *savon des verriers* possédant en outre la propriété de communiquer au verre une teinte violette qui est complémentaire du jaune, la nuance apportée par le silicate ferrique se trouve ainsi atténuée.

Le verre étant mauvais conducteur de la chaleur se brise facile-

ment lorsqu'il est refroidi brusquement, de là la nécessité de le *recuire*. Cependant le verre peut, par la trempe, acquérir une solidité plus grande. Pour obtenir le *verre trempé*, M. de la Bastie plonge le verre, amené à une température voisine de son ramollissement, dans un bain d'huile chauffé à 110 ou 300°, suivant son point de fusion. Le verre ainsi trempé résiste beaucoup mieux aux chocs et aux changements brusques de température ; mais, lorsqu'il se brise, il éclate et se réduit en menus fragments.

Fabrication. — Les matières premières employées pour la fabrication du verre sont amenées à l'état de fusion dans des creusets en terre réfractaire. Ces creusets sont en général confectionnés dans l'usine même avec des argiles très réfractaires, exemptes, autant que possible, de fer, de chaux, de magnésie et d'alcalis, et auxquelles on ajoute toujours une certaine quantité d'argile cuite afin d'éviter le retrait considérable qu'éprouve l'argile crue lors de sa cuisson.

Les creusets ont la forme d'un pot cylindrique ou ovale, quelquefois ils sont couverts et présentent la forme d'une cornue à col court. Leur hauteur varie de 50 centimètres à 1 mètre et ils peuvent contenir jusqu'à 4 et 500 kilogrammes de verre fondu.

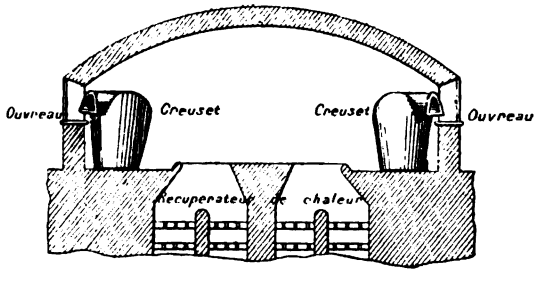


Fig. 86.

Les fours de fusion sont de forme circulaire ou rectangulaire et contiennent ordinairement de 8 à 12 creusets. Devant chaque creuset se trouve une ouverture ou *ouvreau* par laquelle se fait le chargement et qui sert en même temps à l'ouvrier pour *cueillir* le verre et le travailler.

Il existe encore un autre système de four ou *four à cuvettes*

de M. F. Siemens dans lequel les creusets sont complètement supprimés.

Le principe de ce four repose sur cette particularité que la densité de la masse de verre augmente à mesure que se fait la fusion. Le mélange, propre à la confection du verre, est introduit dans la *cuvette de fusion*. Au fur et à mesure de la fonte, le verre, aug-

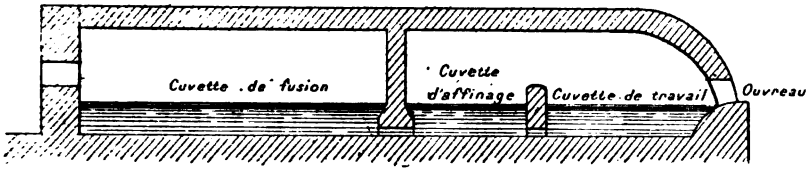


Fig. 87.

mentant de densité, se réunit au fond de la cuvette, passe par des canaux au-dessous du premier mur de séparation, arrive dans la *cuvette d'affinage* où il est soumis à une haute température, puis enfin se rend dans la *cuvette de travail* après avoir passé au-dessous du deuxième mur de séparation. C'est là qu'il est cueilli par les ouvreaux pratiqués dans le mur extérieur.

Ce four est chauffé par un gazogène et les gaz combustibles ainsi que l'air nécessaire à leur combustion pénètrent dans le four par sa paroi latérale.

L'introduction des matières premières s'effectuant dans la cuvette de fusion du four d'une façon continue, l'opération n'est plus intermittente comme dans les fours à creusets ordinaires.

Les outils employés pour le travail du verre sont très simples et le plus important est la *canne*. C'est un tube en fer de 1 à 2 mètres de longueur muni, à une petite distance de son embouchure, d'une garniture en bois. La canne sert à l'ouvrier à cueillir le verre fondu qu'il souffle ensuite dès qu'il a perdu une partie de sa fluidité.

Verre à vitre. — Les matières premières employées pour la fabrication du verre à vitre sont : le sable blanc (100 parties), le sulfate de sodium (33 à 40 parties) et la chaux sous forme de calcaire ou de chaux éteinte (25 à 35 parties), auxquelles on ajoute une petite quantité de bioxyde de manganèse (0, 5 à 2 parties) et une proportion variable de déchets de verre ou *groisil*.

Dès que le verre est en fusion et *écrémé* pour le débarrasser de toutes les matières étrangères qui flottent à sa surface, le travail commence. L'ouvrier cueille avec sa canne, en deux ou trois fois, une certaine quantité de verre qu'il souffle en forme de cylindre dont il sépare ensuite les deux calottes hémisphériques qui le terminent, puis, à l'aide d'une tige de fer rougie au feu ou d'un diamant, le cylindre est coupé suivant une génératrice. Le cylindre est alors porté dans le *four à étendre*.

Dans les fours à étendre, dits *fours à pierre roulante*, les cylindres sont introduits par une porte latérale et amenés successivement jusque sur la *pierre à étendre* ou *lagre* formée d'une plaque en argile réfractaire bien plane, supportée par un chariot se mouvant sur des rails et sur laquelle le verre, ramolli par la chaleur, est étalé au moyen d'une perche en bois. Le chariot est alors poussé dans un second compartiment du four où la lame de verre se refroidit et, dès qu'elle est suffisamment solidifiée, on la porte, à l'aide d'une fourche en fer, sur un deuxième chariot sur lequel on entasse 8 à 10 feuilles de verre semblables. Ce chariot se meut dans une galerie à recuire à l'extrémité de laquelle les feuilles de verre arrivent presque complètement froides.

Les verres à vitre de couleur sont obtenus avec les mêmes matières premières que les verres incolores auxquelles on ajoute une certaine quantité d'un oxyde colorant, tel que : l'oxyde de cobalt pour le bleu, les oxydes de cuivre pour le pourpre, le bioxyde de manganèse pour le violet, les oxydes de chrome ou de fer pour le vert, le charbon, le soufre ou le sulfure d'antimoine grillé pour le jaune.

Les verres présentant une coloration uniforme dans toutes leurs parties, ou *verres colorés dans la masse*, s'obtiennent par soufflage d'une masse vitreuse uniformément colorée. Les verres formés d'une couche mince de verre coloré superposée à du verre incolore, ou *verres plaqués* ou *doublés*, sont obtenus en cueillant une petite quantité de verre coloré sur lequel, par de nouvelles cueilles, on dépose du verre incolore.

Verre à bouteille. — Les matières premières employées sont le sable argileux, le sulfate de sodium et le calcaire. Le sable étant

toujours ferrugineux, le verre présente une nuance verte plus ou moins foncée due à la présence d'un silicate de fer. Par addition de bioxyde de manganèse, on obtient des verres de nuance jaune-brun.

L'ouvrier, après avoir cueilli à l'extrémité de sa canne la quantité de verre nécessaire à la confection de la bouteille, la souffle à petits coups en appuyant l'extrémité de la masse de verre sur une plaque de fonte ou *marbre* pour former le fond, puis l'introduit dans un cylindre creux en argile ou en fer ; dès que le verre a rempli toute la capacité du moule, il tire la canne vers le haut pour former le col. Il confectionne le fond avec un crochet de fer, puis détache la bouteille de la canne par le contact d'un fer mouillé, il ne reste plus alors qu'à former le col avec du verre rapporté.

Les bouteilles ainsi obtenues sont de capacité inégale ; pour avoir plus de régularité dans la forme, on se sert de moules à charnières dans lesquels la bouteille est soufflée d'abord à la bouche, puis au moyen d'une petite pompe portative ou *piston*.

Les bouteilles, dès qu'elles sont terminées, sont portées, au moyen d'une fourche en fer, dans un four à recuire où on les empile les unes sur les autres ; on ferme toutes les ouvertures du four et on les laisse refroidir lentement pendant 48 heures.

Gobeleterie. — Le verre blanc pour gobeleterie est à base de soude et de chaux ou, comme le verre de Bohème, à base de potasse et de chaux. Les matières premières employées sont le sable blanc, le carbonate de sodium (sel de soude) ou le carbonate de potassium et le calcaire, auxquelles on ajoute le tiers ou la moitié de groisil.

Le travail se fait toujours à la canne et, à l'aide de divers tours de main, l'ouvrier donne à la masse de verre soufflée les formes les plus variées. Quand la pièce doit avoir des moulures, le soufflage se fait dans des moules.

Cristal. — Le cristal est un verre à base de plomb dont la fusibilité est d'autant plus grande que la proportion de plomb qu'il renferme est plus considérable. Les matières employées sont le sable (100 parties), le minium (50 à 65 parties), le carbonate de potassium (30 à 40 parties), auxquelles on ajoute une petite quan-

tité de bioxyde de manganèse. Le cristal se travaille comme le verre blanc ; son façonnage est même facilité par sa fusibilité plus grande. Il faut éviter pour le cristal, tant pendant le travail que pendant le recuit, tout milieu réducteur qui noircirait les pièces.

Verres pour l'optique. — Les verres employés pour les instruments d'optique sont formés de deux espèces de verres de densité différente qui ont pour but de les rendre achromatiques.

Ces deux sortes de verres sont le *flint-glass*, dont la densité varie de 4,0 à 3,5, et le *crown-glass*, dont la densité est comprise entre 2,9 et 2,5.

Le flint-glass est un verre à base de plomb, de composition analogue à celle du cristal. Quant au crown-glass, il présente une composition semblable à celle du verre à vitre.

Glaces coulées. — Les matières premières employées pour la fabrication des glaces sont le sable blanc non ferrugineux (71 à 75 p. 100), la chaux (5 à 14 p. 100) et le sel de soude (15 à 19 p. 100).

La fusion de la masse vitreuse s'effectue dans des pots ou *cuvettes* pouvant contenir 300 à 800 kilogrammes de verre, munis d'une rainure qui permet de les saisir avec une tenaille. Le verre étant fondu, la cuvette est enlevée à l'aide d'une grande tenaille montée sur roues, puis suspendue par des chaînes en fer à une poulie située au haut d'une grue mobile. La cuvette ainsi suspendue est amenée au-dessus de la *table de coulée*. Celle-ci est en fonte de 5 à 6 mètres de longueur sur 3 mètres à $3^m,50$ de largeur. La table ayant été chauffée au point voulu, on y verse rapidement le verre en fusion, puis aussitôt on fait passer à sa surface un gros cylindre en fonte du poids de 3,500 kilogrammes qu'on fait mouvoir sur des règles en fer qui limitent l'épaisseur et la largeur de la glace.

Dès que la glace est suffisamment refroidie, on la pousse au moyen d'une large pelle sur la sole du four à recuire ou *carcaisse*, dont la température est maintenue au rouge sombre. Quand la carcaisse renferme une quantité suffisante de glaces, on la ferme et on laisse refroidir les glaces pendant quatre ou cinq jours. Après leur défournement, les glaces sont débitées au diamant d'après leurs défauts et suivant les dimensions qu'on veut leur donner, puis on

les soumet au *polissage* qui a pour but de les débarrasser de toutes les rugosités qu'elles présentent à leur surface. Ce travail comporte le *douci*, le *savonnage* et le *polissage*. Le douci et le savonnage s'effectuent en frottant la surface de la glace, au moyen de lames de fonte, avec du sable, puis de l'émeri. La glace est alors mate, on la polit avec un feutre épais imprégné de colcothar.

LITHIUM — Li

Etat naturel. — Le lithium se rencontre dans un grand nombre de roches et d'eaux minérales, mais toujours en quantité très faible.

Propriétés. — Métal blanc, plus dur que le potassium et le sodium, fusible à 180°. Sa densité = 0,5936. Il est inaltérable dans l'air sec, mais se ternit dans l'air humide ; il décompose l'eau à la température ordinaire. Au rouge vif, il brûle à l'air avec une flamme blanche.

Préparation. — On l'obtient par électrolyse du chlorure de lithium fondu.

COMBINAISONS DU LITHIUM AVEC LE CLHORE ET L'OXYGÈNE

CHLORURE DE LITHIUM — LiCl

Cristaux déliquescents, solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, fusibles au rouge. On l'obtient par l'action de l'acide chlorhydrique sur le carbonate de lithium.

OXYDE DE LITHIUM — Li^2O

Masse blanche, indécomposable par le fer ou le charbon, soluble dans l'eau. Sa solution est alcaline ; par évaporation elle donne l'hydrate Li (OH) ou *lithine* sous forme d'une masse blanche, fusible, indécomposable par la chaleur, hygroscopique.

On l'obtient par une calcination à haute température d'un mélange de carbonate de lithium et de charbon ou par l'action de la chaleur sur l'azotate de lithium en présence de cuivre.

Sels de lithium.

AZOTATE DE LITHIUM — AzO^3Li

Cristaux très déliquescents, très solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. On l'obtient par l'action de l'acide azotique sur le carbonate de lithium.

CARBONATE DE LITHIUM — CO^3Li^2

Cristaux un peu solubles dans l'eau (1,2 p. 100), plus solubles dans l'eau chargée d'acide carbonique, fusibles au rouge en se décomposant.

C'est ce sel que l'on obtient en général dans le traitement des minerais lithifères.

Traitement de la triphylline (phosphate de fer et de manganèse renfermant 5 à 6 p. 100 de lithium). — Le minerai est dissous dans l'acide chlorhydrique additionné d'un peu d'acide azotique et de perchlorure de fer. On évapore à sec et reprend par l'eau bouillante qui dissout le chlorure de manganèse et le chlorure de lithium. On précipite le manganèse par le sulfure de baryum, puis la baryte en excès par l'acide sulfurique. On filtre et évapore en présence d'acide oxalique et le résidu calciné donne du carbonate de lithium (Hugo Muller).

Traitement du lepidolithe (silicate d'alumine lithinifère). — On fond au rouge blanc un mélange de lépidolithe, de carbonate de baryum, de sulfate de baryum et de sulfate de potassium. La masse, après fusion, se sépare en deux couches, une couche inférieure formée d'un verre alumineux peu fusible et au-dessus un mélange de sulfates de baryum, de potassium, de sodium et de lithium, qu'on reprend par l'eau. La solution, renfermant les sulfates alcalins et le sulfate de lithium, est précipitée par l'acétate de baryum. On filtre, on évapore à sec et le résidu calciné abandonne du carbonate de lithium qu'on purifie par des lavages à l'eau froide (Troost).

SULFATE DE LITHIUM — SO^4Li^2

Cristaux renfermant une molécule H^2O, anhydres à 130°, solubles dans l'eau (35,3 p. 100 à 0°, 29, 2 p. 100 à 100°), solubles dans l'alcool.

On l'obtient par l'action de l'acide sulfurique sur le carbonate de lithium.

ARGENT — Ag

Etat naturel. — Ses principaux minerais sont l'*argent natif*, le *sulfure* et le *chlorure d'argent*. On le rencontre également en proportions variables dans la galène, la blende et les pyrites cuivreuses.

Propriétés. — Métal blanc, susceptible d'un beau poli, sans odeur ni saveur, cristallisable en cubes, très malléable et très ductile. Il fond à 1,000°, n'est pas volatil, mais est facilement entraîné par les vapeurs d'autres métaux.

Sa densité = 10,47. Sa chaleur spécifique = 0,057.

L'air et l'eau sont sans action sur lui, l'ozone le transforme en peroxyde. Fondu, il dissout jusqu'à 22 fois son volume d'oxygène qu'il laisse dégager au moment de sa solidification en produisant le phénomène du *rochage*, auquel sont dues les boursouflures et les végétations qui se produisent dans sa masse.

Il s'unit directement au chlore, au brome, à l'iode, au phophore, à l'arsenic ; il forme des alliages avec un grand nombre de métaux et se dissout à froid dans le mercure.

Les nitrates, les alcalis caustiques et carbonatés sont sans action sur lui.

L'acide nitrique, même étendu, l'attaque facilement ; l'acide sulfurique bouillant le dissout, l'acide chlorhydrique concentré ou gazeux est à peu près sans action sur lui, l'acide sulfhydrique le noircit.

Métallurgie de l'argent.

Traitement des minerais d'argent natif.

a. — Le minerai est plongé dans un bain de plomb fondu ou soumis à la fusion dans des creusets avec un mélange de plomb et de fondant. Les scories remontent à la surface et l'argent se dissout dans le plomb. Le plomb d'œuvre ainsi obtenu peut renfermer jusqu'à 7 et 8 p. 100 d'argent.

b. — Le minerai est passé dans un four à manche avec des litharges ou des mattes plombeuses. Le plomb réduit dissout l'argent et fournit un plomb d'œuvre qui, comme dans la méthode précédente, est ensuite soumis soit au pattinsonnage, soit à la coupellation. (Voir *Désargentation des plombs d'œuvre.*)

Traitement des minerais sulfurés ou chlorurés.

Amalgamation à froid. — *Procédé mexicain ou du patio.* — Le minerai broyé dans des brocards, puis pulvérisé, en présence d'eau, sous des meules verticales est étendu sous forme de boue épaisse dans de grandes cours dallées ou *patios*, sur une épaisseur de 25 à 30 centimètres.

A la masse pâteuse ainsi obtenue ou *tourte* on ajoute alors 2 à 5 p. 100 de sel marin avec lequel on la mélange intimement en la faisant piétiner par des chevaux, puis, au bout de quelques jours, on y ajoute encore 1 à 2 p. 100 de *magistral* ou pyrite de cuivre et de fer grillée renfermant de 8 à 10 p. 100 de sulfate de cuivre, qu'on incorpore comme le sel en faisant piétiner le tas à plusieurs reprises. On commence alors à ajouter la première dose de mercure qu'on projette à la surface de la tourte sous forme de fines gouttelettes. On fait en général trois additions de mercure à quinze jours d'intervalle et la quantité tolale de mercure employé est d'environ 6 fois celle de l'argent contenu dans le minerai. Après chaque addition, la tourte est soumise à un piétinement ou *repaso* de trois à quatre heures. On surveille la marche des réactions d'après l'aspect du mercure obtenu par lavage, sur une assiette ou une sébille, d'un petit échantillon de la tourte. Si la réaction est

trop active, c'est que la proportion de magistral est trop considérable, on dit que la *tourte a trop chaud* et on la refroidit par des additions de chaux ; si, au contraire, les réactions se ralentissent, on dit que la *tourte a froid* et on la réchauffe par une addition de magistral. Suivant la saison et la nature du minerai, l'opération est en général terminée au bout de deux à trois mois.

On introduit alors la masse dans des cuves et on lui ajoute une grande quantité d'eau. L'amalgame, mélangé de mercure en excès, est recueilli, lavé, soumis à la filtration à travers une toile, puis moulé en briques pour être soumis à la distillation.

D'après M. Laur, l'amalgamation dans le procédé du patio s'effectuerait en vertu des réactions suivantes :

Formation de chlorure cuivrique par l'action du chlorure de sodium sur le sulfate de cuivre du magistral.

$$2\,NaCl + SO^4Cu = SO^4Na^2 + CuCl^2$$

Transformation du chlorure cuivrique en chlorure cuivreux par le mercure.

$$CuCl^2 + Hg = CuCl + HgCl.$$

Formation d'argent métallique par réaction du chlorure cuivreux sur les sulfure et chlorure d'argent du minerai.

$$Ag^2S + 4\,CuCl = 2\,Ag + Cu^2S + 2\,CuCl^2$$
$$AgCl + CuCl = Ag + CuCl^2$$

Et régénération du mercure par l'action du sulfure de cuivre sur le chlorure de mercure formé.

$$2\,HgCl + Cu^2S = CuS + CuCl^2 + 2\,Hg$$

Procédé des tonneaux ou méthode européenne. — Le minerai, réduit en poudre fine, est mélangé avec 10 p. 100 de sel marin et soumis à la chloruration sur la sole d'un four à réverbère. Les sulfures d'argent, de fer, de cuivre sont oxydés et passent d'abord à l'état de sulfates que le sel marin transforme, par double décomposition, en chlorures. La durée de l'opération est de 5 heures et la température du four ne doit pas être trop élevée afin d'éviter la volatilisation des chlorures métalliques et l'entraînement du chlo-

rure d'argent. Le minerai, au sortir du four, est passé au crible, puis introduit avec du fer et de l'eau dans des tonneaux en bois pouvant tourner autour d'un axe horizontal en fer. La charge de chaque tonneau est de 500 kilogrammes de minerai, 150 kilogrammes d'eau et 50 kilogrammes de fer à l'état de vieille ferraille. Après deux heures de roulement pour bien mélanger les matières, on introduit dans chaque tonneau 50 kilogrammes de mercure et on fait tourner de nouveau 15 à 20 heures. Le chlorure d'argent, dissous dans l'eau salée, est réduit par le fer et l'argent, mis en liberté, s'unit au mercure. Les chlorures de fer et de cuivre au maximum sont en même temps ramenés au minimum et empêchent la chloruration du mercure.

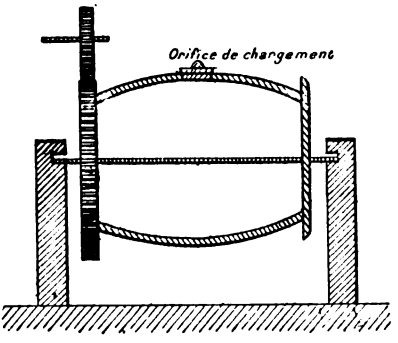


Fig. 88.

L'opération terminée, la matière est envoyée dans des bassins d'où, après lavage, on en sépare l'amalgame qu'on exprime dans des sacs en coutil pour en extraire le mercure en excès. L'amalgame solide obtenu est ensuite soumis à la distillation.

Amalgamation à chaud. — *Procédé du cazo ou fondon.* — Le minerai, réduit en poudre fine, est introduit, avec une quantité d'eau suffisante pour l'amener à l'état de bouillie claire, dans une cuve à fond de cuivre (cazo ou fondon), où il se trouve soumis à une trituration incessante par un agitateur sur lequel sont fixés des blocs en cuivre du poids de 140 kilogrammes, qui viennent frotter le fond de la bassine.

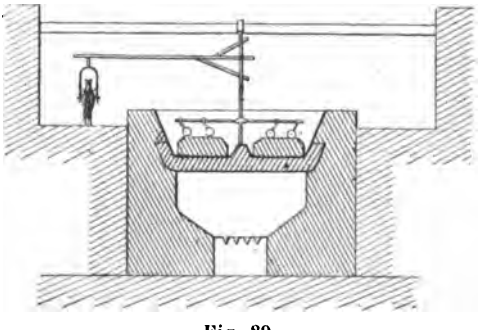


Fig. 89.

On chauffe la chaudière à l'ébullition, et on ajoute 10 à 15 p. 100

de sel marin, puis, à quelque temps d'intervalle, deux doses de mercure représentant chacune la moitié du poids de l'argent contenu dans le minerai.

Le chlorure d'argent insoluble, mis en contact par la trituration avec le cuivre de la chaudière, donne, en présence du sel marin, de l'argent métallique et du chlorure cuivreux qui, à son tour, réduit le chlorure d'argent dissous dans l'eau salée.

L'opération terminée, on transvase le contenu de la chaudière dans de grandes cuves, on lui ajoute quatre fois autant de mercure qu'on en a déjà employé et on procède au lavage.

L'amalgame reste comme résidu, on l'exprime, puis on le soumet à la distillation.

Dans ce procédé, les combinaisons de l'argent avec le soufre, l'antimoine et l'arsenic ne sont pas sensiblement attaquées et passent dans les résidus. Si leur teneur en argent est suffisante, on les recueille et, après dessiccation convenable, on les soumet à un traitement au *patio*.

Procédé des pans. — Le minerai, réduit en poudre, est en général soumis d'abord à une chloruration en présence de sel marin sur la sole d'un four à réverbère comme dans le procédé européen d'amalgamation à froid, puis introduit dans des chaudières en fer ou *pans* avec de l'eau et environ 1 à 2 kilogrammes de sel et 1/2 kilogramme de sulfate de cuivre par tonne de minerai.

On porte le tout à l'ébullition par un courant de vapeur, on met en marche l'agitateur de la chaudière, puis on ajoute peu à peu du mercure en continuant l'agitation.

Le chlorure et le sulfure d'argent non décomposé sont réduits par le fer de la chaudière ou le chlorure cuivreux résultant de l'action du sel marin sur le sulfate de cuivre et l'argent, mis en liberté, s'unit au mercure. L'opération terminée, les boues sont soumises à un lavage à l'eau et l'amalgame obtenu, filtré à travers un sac de coutil et comprimé, est ensuite soumis à la distillation.

Distillation des amalgames et raffinage de l'argent. — Les amalgames d'argent obtenus par l'une ou l'autre des méthodes précédentes

sont d'abord soumis à une filtration à travers une toile pour les débarrasser du mercure liquide qu'ils renferment, puis moulés en briquettes. Ces briquettes, renfermant en moyenne 5 parties de mercure pour 1 partie d'argent, sont ensuite soumises à la distillation.

Dans certaines exploitations, on se sert de cylindres en terre ou en fonte, munis d'une grille sur laquelle repose l'amalgame et ouverts à leur partie inférieure qui s'emboîte dans un deuxième cylindre en fonte qui plonge dans l'eau ; ces cylindres sont chauffés par un foyer latéral. Le mercure se volatilise, passe à travers la grille et vient se condenser dans l'eau.

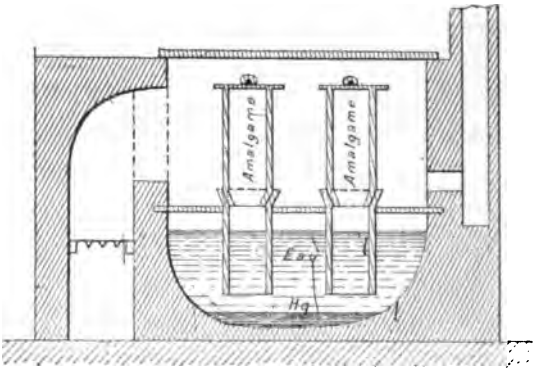


Fig. 90.

On se sert encore de cornues en fonte munies d'un tube de dégagement terminé par un entonnoir garni d'une toile plongeant dans un récipient rempli d'eau où vient se réunir le mercure.

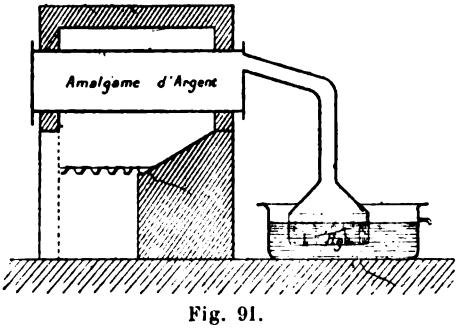


Fig. 91.

L'argent, ainsi obtenu, est fondu dans des creusets ou sur la sole d'un four à réverbère, puis coulé en lingots. S'il renferme une trop forte proportion de métaux étrangers, il faut le soumettre à la coupellation.

Procédés par voie humide.

Procédé à l'acide chlorhydrique. — Le minerai, d'abord grillé pour le débarrasser du soufre qu'il renferme, est mélangé, si cela est nécessaire, à des matières plombeuses (litharge ou galène grillée) de façon à amener sa teneur en plomb à 10 ou 15 p. 100. La masse bien broyée est traitée dans des cuves en bois par de l'acide chlorhydrique qu'on porte à l'ébullition au moyen d'un serpentin de vapeur. L'argent et le plomb se dissolvent à l'état de chlorure double de plomb et d'argent; on décante la liqueur dans un deuxième bassin et on soumet le résidu à deux ou trois traitements semblables afin de le débarrasser complètement des dernières traces de plomb et d'argent. Les liquides obtenus sont mis alors en contact avec des plaques de zinc sur lesquelles le plomb et l'argent se déposent et le plomb argentifère, ainsi obtenu, est fondu, puis coulé en saumons dont on extrait l'argent par les méthodes ordinaires de désargentation des plombs d'œuvre. (Voir *Désargentation des plombs argentifères.*)

Quant à la liqueur chargée de chlorure de zinc, on la soumet à l'évaporation, puis, par addition de lait de chaux, on en précipite l'oxyde zinc qu'on utilise pour la régénération du zinc métallique.

Procédé à l'hyposulfite. — Le minerai, grillé puis chloruré en présence de sel marin sur la sole d'un four à reverbère, est d'abord soumis à un lavage à l'eau, qui dissout les sels solubles, puis traité par une solution d'hyposulfite de sodium ou de calcium, qui dissout le chlorure d'argent. Par addition de sulfure de sodium, l'argent se précipite à l'état de sulfure d'argent, en général mélangé de sulfure de plomb. Le précipité bien lavé est oxydé, puis soumis à la coupellation.

Traitement électrolytique des minerais d'argent (Becquerel). — Le minerai est grillé, soit seul, soit en présence de sel marin, de façon à transformer l'argent qu'il renferme en sulfate ou chlorure d'argent solubles dans l'eau salée et la solution obtenue est introduite dans des cuves en bois et soumise à l'électrolyse. On se sert à cet effet de couples formés de lames de zinc et de fer-

blanc ou de plomb et de cuivre qu'on plonge dans la solution métallique, les lames de zinc ou de plomb étant placées dans des vases en terre poreuse. Sous l'influence du courant, le sel d'argent est décomposé et l'argent, mélangé de plomb, se dépose dans les vases poreux ; on le recueille et on le purifie par les méthodes ordinaires.

Extraction de l'argent des mattes cuivreuses et cuivres noirs.

Procédé Augustin, par chloruration. — Les mattes cuivreuses ou cuivres noirs sont pulvérisés, puis soumis à un grillage sur la sole d'un four à réverbère en présence d'une grande quantité d'air. Les sulfures d'argent, de cuivre, de fer, de zinc sont transformés en sulfates. Le grillage terminé, on porte la température au rouge vif, les sulfates, à l'exception du sulfate d'argent, sont décomposés et transformés en oxydes. Dès qu'il ne se dégage plus de vapeurs sulfuriques, on modère l'action de la chaleur et l'on projette à la surface du minerai environ 5 p. 100 de sel marin mélangé à une certaine quantité de minerai grillé. On mélange le tout, le chlorure de sodium réagit sur les oxydes et les sulfates non décomposés et les transforme en chlorures.

Cette chloruration doit être effectuée à basse température afin d'éviter la volatilisation des chlorures de fer et de zinc qui pourraient entraîner avec eux une certaine quantité de chlorure d'argent.

L'opération terminée, le minerai est pulvérisé à nouveau puis introduit dans des cuves en bois, munies d'un double fond percé de trous recouvert d'une toile, dans lesquelles il est soumis à un lavage à l'eau salée. Les chlorures d'argent et de cuivre se dissolvent et la liqueur obtenue est envoyée dans des tonneaux contenant des feuilles de cuivre sur lesquelles l'argent se dépose. On le recueille et on l'affine par coupellation.

Quant au liquide cuivreux, débarrassé d'argent, on le met en contact avec des lames de fer qui en précipitent le cuivre, puis on le soumet à l'évaporation pour en extraire du sulfate de fer.

Procédé Zirvogel, par sulfatisation. — La matte cuivreuse, ré-

duite en poudre, est soumise à un grillage à température convenable pour transformer tous les sulfures en sulfates, puis soumise à un lavage méthodique à l'eau bouillante.

Les sulfates d'argent, de cuivre, de fer se dissolvent et, comme dans le procédé Augustin, l'argent est précipité par le cuivre, puis celui-ci par le fer.

Procédé par fonte d'imbibition. — La matte cuivreuse, amenée à l'état de fusion, est versée dans du plomb fondu. Pendant la coulée on agite la masse avec une barre de fer. L'argent se dissout dans le plomb et, de temps à autre, on enlève la matte au fur et à mesure de sa solidification. On continue ainsi l'opération jusqu'à ce que le plomb soit suffisamment enrichi pour pouvoir être soumis à la coupellation. La désargentation des mattes par ce procédé est toujours très imparfaite.

Procédé Kersten à l'acide sulfurique. — Ce procédé a pour but non pas l'extraction directe de l'argent, mais sa concentration dans les résidus insolubles dans l'acide sulfurique.

La matte est d'abord très fortement grillée et calcinée afin de décomposer tous les sulfates et même le sulfate d'argent qui se trouve ainsi ramené à l'état d'argent métallique, puis est traitée par de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau et chauffé à 70°. Le cuivre se dissout et l'argent reste dans le résidu mélangé à de l'oxyde de fer et du sulfate de plomb. Les liqueurs ainsi obtenues sont traitées à part pour l'extraction du cuivre et les résidus argentifères sont mélangés à des minerais de plomb pour en extraire l'argent.

Extraction de l'argent des plombs argentifères.

L'extraction de l'argent des plombs argentifères nécessite deux opérations :

L'accumulation de l'argent dans une masse de plomb relativement peu considérable ce qui s'effectue par les méthodes du *pattinsonnage* ou du *zingage*, puis l'extraction de l'argent du plomb enrichi, au moyen de la *coupellation*.

Méthode de Pattinson ou pattinsonnage. — Cette méthode est

basée sur la propriété que possède un alliage fondu de plomb et d'argent d'abandonner, par refroidissement lent, des cristaux de plomb tandis que l'argent se concentre dans le plomb resté liquide. En répétant à plusieurs reprises la même opération, tant sur la partie solidifiée (cristaux) que sur la partie restée liquide (culots), on arrive à obtenir d'un côté du *plomb pauvre*, c'est-à-dire presque complètement débarrassé d'argent et d'un autre côté du plomb suffisamment chargé d'argent pour pouvoir être soumis à la coupellation.

Un atelier de pattinsonnage se compose en général de 9 à 12 chaudières en fonte, pouvant contenir 10 tonnes de plomb et munies chacune d'un foyer spécial. Le plomb étant amené à l'état de fusion on le brasse avec un ringard pendant son refroidissement et, à l'aide d'une grande écumoire, d'une contenance de 150 kilogrammes de plomb et pouvant être manœuvrée à l'aide d'un treuil, on enlève les cristaux de plomb au fur et à mesure de leur formation pour les déverser dans la chaudière voisine. On extrait ainsi à l'état de cristaux les deux tiers du plomb dont la teneur en argent est moitié de ce qu'elle était primitivement et il reste dans la chaudière, comme culot, le tiers du métal dont la teneur en argent est double de la teneur primitive.

Soient les chaudières 7,5 et 3 d'une batterie renfermant chacune 9 tonnes de plomb à 800 grammes, 200 grammes et 50 grammes de plomb par tonne.

Nos DES CHAUDIÈRES	8	7	6	5	4	3	2	1
Contenant 9 tonnes à.....		800 gr		200 gr		50 gr		

Après une opération de pattinsonnage effectuée sur chacune d'elles, leurs charges se trouveront ainsi réparties :

Nos DES CHAUDIÈRES	8	7	6	5	4	3	2	1
Contenant 3 tonnes de culots à.....		1600 g		400 gr		100 gr		
Contenant 6 tonnes de cristaux à.....			400 gr		100 gr		25 gr	

On réunit dans les chaudières de rang pair les plombs de même

teneur en argent, on fait passer le contenu de la chaudière n° 7 dans la chaudière n° 8 à laquelle on ajoute 6 tonnes de saumons de plomb de même teneur en argent, on ajoute également à la chaudière n° 2 trois tonnes de saumons de plomb de même richesse et les charges se trouvent alors ainsi réparties :

Nos DES CHAUDIÈRES	8	7	6	5	4	3	2	1
Contenant 9 tonnes à.....	1600 gr		400 gr		100 gr		25 gr	

Les chaudières sont alors prêtes pour une deuxième opération de pattinsonnage.

Le travail est ainsi continué jusqu'à ce que l'on ait obtenu, d'un côté du plomb riche à 10 ou 15 kilogrammes d'argent par tonne pouvant subir la coupellation et, de l'autre côté, du plomb à 5 ou 7 grammes d'argent par tonne qu'on livre au commerce comme *plomb pauvre*.

Procédé Karsten ou zingage. — Ce procédé repose sur la propriété que possède le zinc, en présence de plomb argentifère fondu,

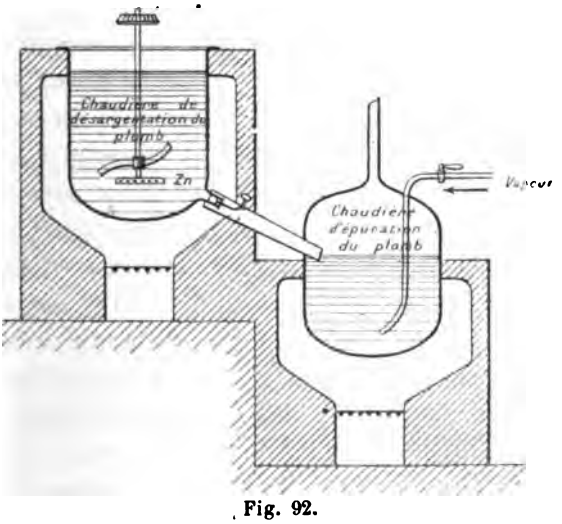


Fig. 92.

de s'emparer de l'argent et de remonter à la surface du bain sous forme d'un alliage ternaire de zinc, d'argent et de plomb.

Le plomb argentifère est introduit dans une chaudière en fonte

dans laquelle on le maintient à une température supérieure à son point de fusion. Le zinc, dans la proportion de 1 à 2 p. 100, est introduit dans une boîte en tôle perforée fixée à l'extrémité d'une forte tige en fer qui permet de l'immerger dans le bain de plomb en fusion. Cette tige est en outre munie d'un agitateur que l'on fait mouvoir. Le zinc fond, traverse le plomb à l'état de fines gouttelettes, s'empare de l'argent et remonte à la surface sous forme de crasses.

Le zinc est, en général, introduit en trois fois et, après chaque addition, on laisse refroidir la cuve et on enlève la couche de zinc argentifère qui s'est solidifiée à sa surface.

Le plomb resté dans la chaudière retient environ 1 p. 100 de zinc. Pour l'épurer et le transformer en plomb marchand on le fait couler dans une seconde chaudière où il est traversé par un courant de vapeur d'eau surchauffée à 3 atmosphères et demie. La vapeur est décomposée, il se forme de l'hydrogène et de l'oxyde de zinc dont la majeure partie reste à la surface du bain. On le recueille, on le lave pour en séparer les parties les plus denses, formées de plomb métallique et de litharge, et l'oxyde obtenu, quoique coloré en jaune, est utilisé comme blanc de zinc.

L'élimination du zinc peut encore être effectuée par addition au bain de plomb fondu de 3,5 p. 100 de chlorure de plomb, obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur de la litharge. Le zinc est transformé en chlorure de zinc qui remonte à la surface et qu'on enlève après lui avoir ajouté de la chaux pour le solidifier.

Quant aux crasses argentifères, formées d'un alliage de zinc, d'argent et de plomb, elles sont d'abord débarrassées de l'excès de plomb qu'elles renferment par l'opération du *ressuage* ou *liquation*. A cet effet, on les étale sur des plaques de tôle cannelée chauffées à une température inférieure à celle du point de fusion du zinc. Ces plaques sont inclinées, le plomb fond et est recueilli dans une lingotière. Ce plomb renfermant de l'argent retourne au zingage.

La majeure partie du plomb étant ainsi éliminée, on sépare l'argent du zinc par diverses méthodes :

Par fonte au four à manche en présence de matières plombeuses; le zinc qui se volatilise est perdu et l'argent reste uni au plomb qu'on soumet ensuite à la coupellation.

Par distillation en présence de charbon; le zinc distille et le plomb argentifère resté dans la cornue est coupellé.

Par l'action des acides chlorhydrique ou sulfurique; il se forme du chlorure ou sulfate de zinc dont on peut précipiter l'oxyde de zinc par la chaux, et l'argent, qui reste comme résidu insoluble, est soumis à la coupellation.

Coupellation. — La coupellation a pour but de séparer l'argent du plomb, avec lequel il se trouve allié dans la plupart des procédés employés dans sa métallurgie.

La coupellation est basée sur la propriété que possède le plomb, maintenu en fusion au contact de l'air, de se transformer en litharges fusibles qu'il suffit d'éliminer au fur et à mesure de leur formation pour obtenir l'argent comme résidu. Ces litharges ayant en outre la propriété de dissoudre les oxydes métalliques, la coupellation est encore employée pour purifier l'argent brut qu'il suffit dans ce cas d'allier à une certaine quantité de plomb.

Les coupelles où se fait l'opération sont confectionnées avec un mélange intime de 2/3 de marne et 1/3 d'os calcinés, auquel on ajoute 5 à 6 p. 100 d'une solution de potasse. La masse, amenée à l'état de pâte dure, est façonnée en forme de cuvette concave et soumise à un battage énergique.

Dans le procédé de *coupellation allemande*, la coupelle est fixe

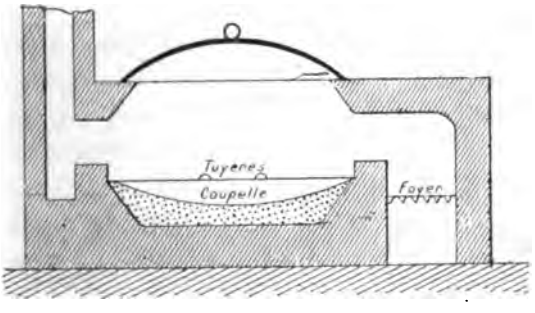


Fig. 93.

et disposée dans un espace annulaire en briques occupant la place de la sole d'un four à réverbère. La voûte du four est formée d'une cloche en tôle mobile pour permettre le renouvellement de la coupelle.

Dans le procédé de *coupellation anglaise* la coupelle est mobile : elle est encastrée dans un cadre en fer et repose dans le four sur deux fortes traverses également en fer.

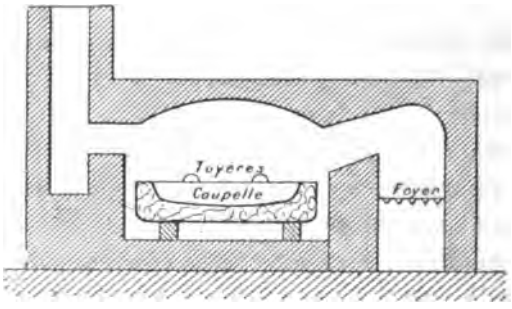


Fig. 94.

Devant la porte de travail des fours, la coupelle présente, à sa partie supérieure, une rigole pour l'écoulement des litharges. Cette rigole est entaillée pendant l'opération à mesure que le niveau du métal fondu baisse dans la coupelle. En face se trouvent deux tuyères qui envoient le vent à la surface du métal en fusion, déterminent la formation des litharges et facilitent leur écoulement par la rigole, en dehors du four.

Le chargement de la coupelle étant effectué, la fusion du plomb est complète au bout de quelques heures. Il se forme d'abord à la surface du bain des crasses noires ou *abzug* (mélange de fer, de zinc, d'antimoine plus ou moins oxydés) qu'on enlève à l'aide d'un râteau. Après leur élimination on commence à donner le vent par les tuyères ; le plomb s'oxyde, se transforme en litharges qui, entraînant avec elles les sulfures du bain, forment une masse noire et visqueuse ou *abstrich* qu'on enlève également à l'aide d'un râble. L'épuration étant alors terminée, on incline les tuyères de façon à déterminer à la surface du bain de petites vagues qui repoussent les litharges fondues vers la rigole d'écoulement. Assez souvent, pendant un certain temps, on remplace les litharges qui s'écoulent par du plomb que l'on ajoute par petites quantités à la fois, de façon à augmenter la teneur en argent du plomb restant dans la coupelle.

Pendant cette première partie de l'opération, les litharges obtenues sont des litharges pauvres à peu près complètement dépour-

vues d'argent. Dès qu'on cesse d'alimenter la coupelle, le niveau du plomb s'abaissant il faut entailler la rigole pour permettre aux litharges de s'écouler, et comme, vers la fin, elles entraînent avec elles une certaine quantité d'argent, elles sont mises de côté comme litharges riches ; plus tard on les revivifie pour en extraire du plomb argentifère.

Lorsque, dans la coupelle, la presque totalité du plomb est éliminée, on voit se produire à la surface de l'argent fondu des irisations qui bientôt disparaissent et laissent apercevoir le culot d'argent qui, par suite de la température plus élevée que celle du four à laquelle il est porté par l'effet du dégagement de chaleur dû à l'oxydation du plomb, apparaît brillant sur le fond plus sombre de la coupelle. C'est le phénomène de l'*éclair* qui bientôt disparaît, le métal revenant rapidement à la température du four. On le refroidit alors brusquement, soit par une aspersion d'eau froide, soit par un courant d'air froid et on le débarrasse à coups de marteau des litharges et des fragments de coupelle qui adhèrent à sa surface.

Raffinage. — L'argent brut, obtenu par coupellation, renferme en général 10 p. 100 de métaux étrangers (plomb, cuivre, antimoine arsenic, etc...). Son raffinage, qui n'est autre chose qu'une deuxième coupellation à température très élevée, s'effectue, soit dans de petites coupelles d'os, soit dans des creusets en graphite ou en fer qu'on porte, aussi rapidement que possible, à une température supérieure à 1040°. Les métaux étrangers se volatilisent ou sont transformés en oxydes et sont absorbés par la coupelle où, dans le cas où l'on fait usage de creusets, par de la poudre d'os qu'on projette à la surface du bain en fusion. On laisse l'argent se refroidir, puis on le coule dans une lingotière ; son titre est de 997 à 998 millièmes.

Alliages d'argent.

Les principaux alliages d'argent sont ceux que ce métal forme avec le cuivre.

Les titres de ces alliages sont de :

900	millièmes de fin	pour les pièces de 5 francs
835	—	pour les monnaies divisionnaires
950	—	pour les médailles
950	—	pour les objets d'orfèvrerie au 1er titre
800	—	— — au 2e titre
670	—	pour la soudure d'argent

La loi accorde une tolérance de 2 millièmes pour les monnaies et les médailles et de 5 millièmes pour l'argenterie et les objets de bijouterie.

COMBINAISONS DE L'ARGENT AVEC LE CHLORE, LE BROME, L'IODE

CHLORURE D'ARGENT — AgCl

Masse blanche, cristallisable, devenant violette à la lumière diffuse et noire à la lumière solaire, fusible en un liquide jaune ayant l'aspect de la corne après son refroidissement. Il est soluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque, l'hyposulfite de sodium, le cyanure de potassium et les solutions de chlorures alcalins et alcalino-terreux avec lesquels il forme des chlorures doubles.

On l'obtient par addition d'acide chlorhydrique à une solution acide de nitrate d'argent.

BROMURE D'ARGENT — AgBr

Masse blanc jaunâtre, cristallisable, devenant violette puis noire à la lumière, fusible en un liquide rouge. Il est insoluble dans l'eau, un peu soluble dans l'acide bromhydrique, l'ammoniaque et la plupart des sels ammoniacaux.

On l'obtient par addition d'acide bromhydrique ou de bromure de potassium à une solution de nitrate d'argent.

IODURE D'ARGENT — AgI

Masse jaunâtre, cristallisable, très peu altérable à la lumière, fusible en un liquide rouge foncé devenant jaune par le refroidissement. Il est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'ammo-

niaque, soluble dans l'acide iodhydrique, l'hyposulfite de sodium, le cyanure de potassium et les chlorures et iodures alcalins.

On l'obtient par addition d'acide iodhydrique ou d'iodure de potassium à une solution de nitrate d'argent.

COMBINAISONS DE L'ARGENT AVEC L'OXYGÈNE

PROTOXYDE D'ARGENT — Ag^2O

Poudre brun noirâtre, très peu soluble dans l'eau, à réaction alcaline ; c'est une base puissante ; à l'état humide il absorbe l'acide carbonique de l'air. A 100° il perd de l'oxygène et se décompose complètement au rouge.

On l'obtient par addition d'eau de baryte à une solution bouillante de nitrate d'argent.

PEROXYDE D'ARGENT — Ag^2O^2

Cristaux noirs, décomposables par la chaleur.

Il se dépose à l'état cristallisé sur l'électrode positive lorsqu'on soumet à l'électrolyse une solution de nitrate d'argent.

Sels d'argent.

AZOTATE D'ARGENT — AzO^3Ag

Propriétés. — Cristaux incolores, inaltérables à la lumière, solubles dans l'eau (100 p. 100 à froid, 200 p. 100 à l'ébullition), solubles dans l'alcool (10 p. 100 à froid, 25 p. 100 à l'ébullition), fusibles, décomposables au rouge vif.

Les matières organiques le décomposent rapidement avec formation d'argent métallique.

Préparation. — On le prépare en dissolvant de l'argent dans l'acide nitrique. Si le métal renferme du cuivre, on évapore à sec et on maintient la masse en fusion jusqu'à ce qu'une petite portion, dissoute dans l'eau et filtrée, ne donne plus de coloration bleue par l'ammoniaque. Après refroidissement, on reprend par l'eau, on filtre et fait cristalliser.

Applications. — Le nitrate d'argent est employé en photographie, en médecine, et pour la teinture des cheveux.

La *pierre infernale* est du nitrate d'argent fondu, coulé en baguettes.

On s'en sert encore pour l'*argenture des glaces*. On dissout 100 grammes d'azotate d'argent dans 500 centimètres cubes d'eau, on y ajoute 62 grammes d'ammoniaque et on étend la liqueur de 16 fois son volume d'eau. Au moment de s'en servir on y ajoute $7^{gr},5$ d'acide tartrique dissous dans 30 centimètres cubes d'eau et on répand la solution sur la glace à argenter. Au bout de 25 minutes la couche d'argent est déposée (Petitjean). On la fixe soit par une couche de peinture, soit par un dépôt galvanique de cuivre.

AZOTITE D'ARGENT — AzO^2Ag

Cristaux incolores un peu solubles dans l'eau. Sa solution aqueuse commence à se décomposer à 100°.

On l'obtient par l'action ménagée de la chaleur sur le nitrate d'argent.

SULFATE D'ARGENT — SO^4Ag^2

Cristaux incolores, très peu solubles dans l'eau, solubles dans l'acide sulfurique concentré et l'acide nitrique. Il est peu altérable à la lumière.

On l'obtient par double décomposition.

MÉTAUX DIATOMIQUES

CALCIUM — Ca

Etat naturel. — Le calcium est très répandu dans la nature, principalement à l'état de carbonate, de sulfate, de phosphate, de fluorure.

Propriétés. — Métal blanc, non malléable, fusible, non volatil.

Sa densité = 1,8. Il est inaltérable dans l'air sec, mais l'air humide le transforme en hydrate de calcium. Fondu à l'air, il brûle avec un vif éclat. Il décompose l'eau à la température ordinaire.

Préparation. — On l'obtient par électrolyse du chlorure de calcium fondu, ou par l'action au rouge du sodium sur l'iodure de calcium ou encore par l'action d'un mélange de sodium et de zinc sur le chlorure de calcium.

COMBINAISONS DU CALCIUM AVEC LE FLUOR, LE CHLORE LE BROME, L'IODE

FLUORURE DE CALCIUM — $Ca\,Fl^2$.
(*Spath-fluor.*)

On le rencontre dans la nature sous forme de masses cristallines de nuance jaune ou verdâtre.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide fluorhydrique ou l'acide chlorhydrique concentré. Au rouge, la vapeur d'eau le décompose en acide fluorhydrique et oxyde de calcium.

On l'obtient par double décomposition au moyen d'un fluorure soluble et d'un sel de calcium.

Il est employé pour la préparation de l'acide fluorhydrique et, comme fondant, en métallurgie.

CHLORURE DE CALCIUM — $Ca\,Cl^2$

Le chlorure de calcium se rencontre dans l'eau de mer et un grand nombre d'eaux naturelles.

Il est en cristaux renfermant $6H^2O$.

Après dessiccation dans le vide il renferme encore $2H^2O$. Il est déliquescent et très soluble dans l'eau (400 p. 100 à + 15°) avec absorption de chaleur. Mélangé à de la glace, il produit un abaissement de température de — 45°. Sa solution saturée, renfermant 325 p. de sel pour cent d'eau, bout à 179°. Chauffé, il fond à 28° dans son eau de cristallisation, puis devient anhydre, il se dissout alors dans l'eau avec élévation de température. Il est

soluble dans l'alcool. Chauffé au rouge, surtout en présence de vapeur d'eau, il se décompose avec dégagement d'acide chlorhydrique.

On l'obtient par l'action de l'acide chlorhydrique sur le carbonate de calcium (craie ou marbre). Il est fourni en grandes quantités par l'industrie comme produit secondaire de la fabrication de la soude à l'ammoniaque et du chlore par le procédé Weldon.

On l'utilise pour la fabrication du sel ammoniac, l'extraction du soufre des minerais de soufre, comme agent de dessiccation des gaz (excepté le gaz ammoniac) et de divers liquides organiques.

BROMURE DE CALCIUM — $CaBr^2$

Cristaux déliquescents, très solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, décomposables par la chaleur. On l'obtient par l'action de l'acide bromhydrique sur la chaux.

IODURE DE CALCIUM — CaI^2

Cristaux déliquescents, solubles dans l'eau et l'alcool, décomposables par la chaleur.

On l'obtient par l'action de l'iode sur une solution de sulfure de calcium ; on évapore à sec et calcine le résidu jusqu'à apparition de vapeurs d'iode, on reprend par l'eau et fait cristalliser.

COMBINAISONS DU CALCIUM AVEC L'OXYGÈNE

PROTOXYDE DE CALCIUM — CaO

(*Chaux.*)

Propriétés. — Masse blanche, tendre, infusible à toute température. Sa densité = 2,3. La chaux est très avide d'eau et s'y combine avec une élévation de température qui peut être suffisante pour enflammer des substances facilement combustibles.

Elle absorbe l'humidité et l'acide carbonique de l'air. En s'hydratant, elle augmente de volume, foisonne et se transforme en un hydrate $Ca(OH)^2$ ou *chaux éteinte*, qui se présente sous forme d'une poudre blanche qu'un excès d'eau transforme en *lait de chaux*. Elle est peu soluble dans l'eau (1,3 p. 100) et moins soluble à chaud qu'à froid. Sa solution ou *eau de chaux* se trouble à l'air par absorption d'acide carbonique et formation de carbonate de calcium insoluble. Les alcalis, potasse ou soude, diminuent sa solubilité dans l'eau, le sucre l'augmente au contraire par suite de la formation d'un sucrate de chaux, plus soluble à froid qu'à chaud, à réaction alcaline et facilement décomposable par l'acide carbonique.

Fabrication. — La chaux s'obtient par calcination au rouge vif dans un four à cuve, du carbonate de calcium ou *pierre à chaux*. La vapeur d'eau facilitant le dégagement de l'acide carbonique, il faut employer la pierre encore imprégnée de son eau de carrière, ou la mouiller si elle est sèche.

Fours à courte flamme. — Le calcaire et le combustible (coke, houille) sont chargés en couches alternatives par le gueulard dans la proportion de quatre parties de calcaire pour une partie de

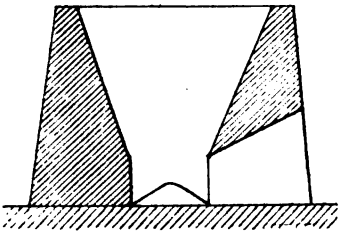


Fig. 95.

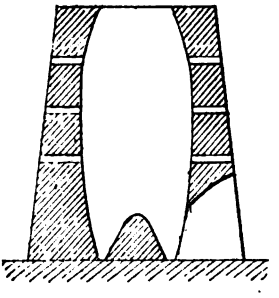


Fig. 96.

combustible. On allume le four en enflammant à sa base un tas de bois. Le feu se propage peu à peu dans toute la masse, et dès qu'il a atteint les couches supérieures, on extrait par le bas la chaux cuite qu'on fait glisser sur le cône central, en même temps qu'on remplit le four de nouvelles charges de calcaire et de

combustible. L'opération s'effectue ainsi d'une façon continue.

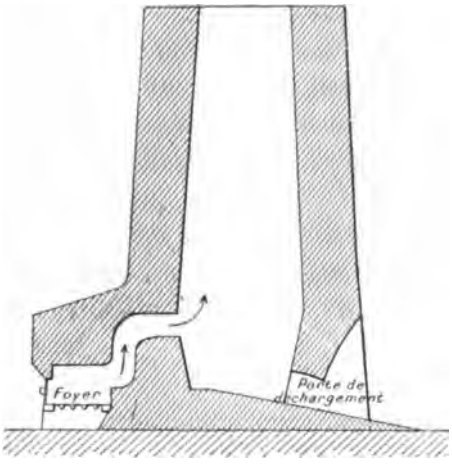


Fig. 97.

Fours à longue flamme. — Le four est chauffé par deux ou trois foyers latéraux dont les carneaux débouchent à 2 mètres environ au-dessus de la sole. Les combustibles employés sont le bois, la tourbe ou la houille. La chaux cuite s'extrait par une ouverture placée à la base du four au-dessus de laquelle elle se trouve maintenue par des barreaux mobiles que l'on retire au moment du défournement.

Chaux grasses. — Les chaux grasses sont obtenues en soumettant à la cuisson du carbonate de calcium à peu près pur. Elles absorbent l'eau très rapidement en augmentant beaucoup de volume et en produisant une forte élevation de température. Elles sont utilisées dans l'industrie chimique. Mélangées à du sable, dans la proportion de 3 à 4 parties de sable pour une partie de chaux éteinte en pâte, elles constituent des mortiers faisant prise lentement, mais susceptibles à la longue d'acquérir une grande dureté ; au contact de l'eau ces mortiers ne durcissent pas, mais se désagrègent. La cause du durcissement de ces mortiers est uniquement due à la formation graduelle du carbonate de calcium.

Chaux hydrauliques. — Ces chaux sont obtenues en soumetttant à la cuisson des calcaires renfermant naturellement ou artificiellement de 6 à 20 p. 100 d'argile. Ces chaux absorbent l'eau sans augmenter beaucoup de volume et sans dégager une grande quantité de chaleur; réduites en pâte et abandonnées sous l'eau, elles acquièrent peu à peu une grande dureté. Elles sont utilisées pour la confection des mortiers hydrauliques employés pour toutes les constructions devant se trouver en contact avec l'eau. La cause du durcissement de ces mortiers doit être attribuée à la formation

d'un silicate d'alumine et de chaux qui, en s'unissant à l'eau, forme un hydrate très résistant et insoluble dans l'eau.

Ciments. — Les ciments ont une composition analogue à celle des chaux hydrauliques dont ils se différencient par une plus forte proportion d'argile et la propriété qu'ils possèdent d'absorber l'eau sans s'échauffer ni augmenter de volume et de se prendre peu à peu en une masse compacte, dure et résistante.

Les ciments s'obtiennent par calcination de calcaires renfermant 20 p. 100 d'argile. Si la proportion d'argile ou de calcaire est trop faible dans le produit naturel, on y supplée par une addition convenable de l'un ou de l'autre de ces corps.

Le mélange est fait dans des *bassins délayeurs* circulaires de 4 à 5 mètres de diamètre. Le calcaire en poudre y est trituré à l'aide d'agitateurs et amené avec de l'eau à l'état de pâte liquide, puis est envoyé, au moyen de pompes à boulets, dans des séchoirs chauffés par la chaleur perdue des fours de calcination. La masse desséchée est ensuite introduite dans le four par cou-

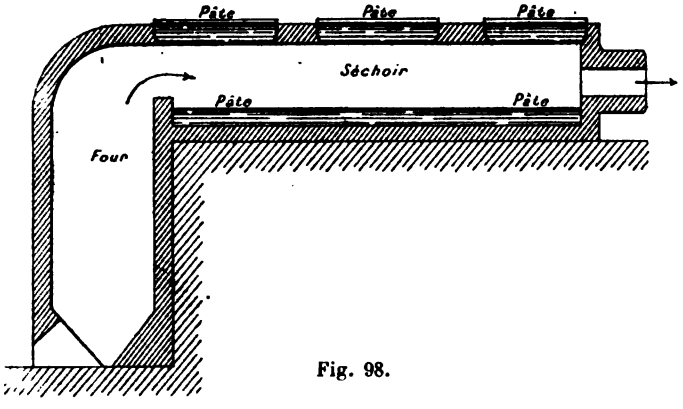


Fig. 98.

ches alternatives avec du coke. Le four est allumé avec du bois, le feu se propage peu à peu dans toute la masse et les gaz chauds, après avoir traversé le séchoir, vont se rendre dans une cheminée. Au bout de quatre à cinq jours, l'opération est terminée et la pâte calcinée ou *roche* est extraite du four ; elle se présente sous forme de blocs noirs, très durs et sonores. Ces blocs, d'abord concassés, sont passés entre des cylindres cannelés, puis

soumis à l'action de meules et la poudre obtenue est tamisée à travers une série de tamis dont le plus fin à 5,000 mailles au centimètre carré. Le ciment ainsi obtenu est conservé à l'abri de l'humidité dans des sacs ou des barils.

COMBINAISONS DU CALCIUM AVEC LE SOUFRE

MONOSULFURE DE CALCIUM — CaS

Masse amorphe, blanche, à réaction alcaline, presque insoluble dans l'eau, phosphorescente (*phosphore de Canton*). L'eau bouillante le décompose en sulfhydrate $Ca(SH)^2$ et hydrate de calcium. En présence d'eau, l'acide carbonique le décompose avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

On l'obtient par calcination d'un mélange de sulfate de calcium et de charbon.

BISULFURE DE CALCIUM — CaS^2

Cristaux jaunes, très peu solubles dans l'eau froide.

On l'obtient en faisant bouillir du lait de chaux avec du soufre en excès.

Sels de calcium

AZOTATE DE CALCIUM — $(AzO^3)^2 Ca$

On le rencontre en efflorescences à la surface des murs humides et dans certaines eaux naturelles.

Il est en cristaux renfermant $4 H^2O$, déliquescents, très solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

On l'obtient par l'action de l'acide azotique sur le carbonate de calcium.

CHLORATE DE CALCIUM — $(ClO^3)^2 Ca$

Cristaux déliquescents, très solubles dans l'eau et l'alcool.

On l'obtient, comme produit intermédiaire dans la fabrication

des chlorates de potassium et de sodium, par l'action du chlore sur un lait de chaux (p. 173 et 203).

HYPOSULFITE DE CALCIUM — $SO^2 \left\langle \begin{matrix} S \\ O \end{matrix} \right\rangle Ca$

Propriétés. — Cristaux incolores, efflorescents, très solubles dans l'eau. A l'air et surtout en solution dans l'eau à 60°, il se transforme en un mélange de soufre et de sulfite de calcium.

Fabrication. — On le prépare au moyen des charrées de soude par les procédés indiqués pour la fabrication de l'hyposulfite de sodium (voir p. 211). La solution une fois obtenue, au lieu d'être précipitée par le sulfate de sodium, est évaporée à basse température (au-dessous de 60°), ou mieux dans le vide jusqu'au point de cristallisation.

Applications. — Il est employé à l'état de dissolution pour la fabrication du vermillon d'antimoine.

CARBONATE DE CALCIUM — CO^3Ca

Etat naturel. — Le carbonate de calcium est très répandu dans la nature. Ses principales variétés sont :

Le calcaire cristallisé (*spath-calcaire*, *aragonite*).

Le calcaire fibreux (*albâtre*, *stalactites*, *stalagmites*, *incrustations d'eaux calcaires*).

Le calcaire saccharoïde (*marbres statuaires*).

Le calcaire compact (*marbres*, *calcaire oolithique*).

Le calcaire lithographique, le travertin, le calcaire hydraulique.

Le calcaire terreux (*calcaire grossier*, *craie*, *marne*).

On le rencontre également dans le règne animal (*os*, *coquilles*) et dans presque toutes les eaux naturelles.

Propriétés. — Le carbonate de calcium est blanc lorsqu'il est pur. Sa densité varie de 2,7 à 3,0. Il est presque complètement insoluble dans l'eau, mais se dissout à l'état de bicarbonate dans l'eau chargée d'acide carbonique. Au rouge il se décompose en

acide carbonique et chaux vive ; la vapeur d'eau favorise beaucoup sa décomposition.

Applications. — Il est employé pour la fabrication de la chaux; comme fondant (castine) en métallurgie et pour l'amendement des terres.

PHOSPHATE TRICALCIQUE — $(PhO^4)^2 Ca^3$

On le rencontre dans la nature sous forme de *coprolithes* ou *nodules*, formés en grande partie d'excréments de reptiles anciens, qui, en divers endroits, se sont trouvés dissous par l'eau et l'acide carbonique et, s'infiltrant dans le sol, ont donné naissance à des amas considérables de phosphates mamelonnés ou stratifiés.

On le rencontre encore dans les os des animaux dont il forme les 80 centièmes de la partie minérale et dans la plupart des cellules animales et végétales.

Il est blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans presque tous les acides, même les plus faibles.

On l'obtient par double décomposition au moyen du chlorure de calcium et du phosphate trisodique, additionné d'ammoniaque.

PHOSPHATE MONOCALCIQUE — PhO^4HCa

Il est blanc, cristallin, presque insoluble dans l'eau, soluble dans tous les acides, même l'acide carbonique.

On l'obtient par l'action du phosphate disodique sur une solution de chlorure de calcium.

PHOSPHATE ACIDE — $(PhO^4)^4H^2Ca$

Il est en cristaux renfermant H^2O, déliquescents, très solubles dans l'eau. Par fusion il se transforme en métaphosphate $(PhO^3)^2Ca$, insoluble dans l'eau. Il se forme par l'action de l'acide sulfurique étendu sur les os calcinés.

Superphosphates

Le phosphate tricalcique, étant insoluble dans l'eau, n'est que

difficilement assimilable par les végétaux, de là la nécessité, pour son utilisation en agriculture, de le transformer en superphosphate ou phosphate mono ou dicalcique soluble dans l'eau ou dans les acides faibles.

Fabrication. — Les matières premières employées sont : les phosphates naturels (apatite, phosphorite, coprolithes), les noirs d'os épuisés, les os verts dégraissés, les os dégélatinés, la cendre d'os d'Amérique.

Deux procédés sont employés pour leur transformation en superphosphates.

a. — Le phosphate, réduit en poudre, est déversé par une chaîne à godets dans un malaxeur en fonte où arrive en même temps de l'acide sulfurique à 52° B. dans la proportion de 95 à 100 p. 100.

La température s'élève et le mélange, devenu fluide, tombe dans une cave où il se prend en une masse dure et compacte par suite du durcissement du sulfate de calcium. Les vapeurs acides, résultant de l'action de l'acide sulfurique sur les composés chlorés et fluorés contenus dans les phosphates naturels, sont entraînées dans l'atmosphère par une cheminée ou un ventilateur. Au bout de quelques mois on extrait à la pioche le superphosphate qu'on réduit en poudre pour le livrer au commerce.

Au moment de leur fabrication les superphosphates ainsi obtenus renferment tout leur acide phosphorique à l'état de phosphate monocalcique soluble dans l'eau ; mais, peu à peu, par suite de réactions encore mal déterminées, ce phosphate monocalcique se transforme en phosphate dicalcique insoluble dans l'eau. Or cette rétrogradation ne présente pas d'inconvénients pour l'agriculture, le phosphate dicalcique, quoique insoluble dans l'eau, étant soluble dans les acides les plus faibles (acide carbonique, ulmique) qu'il rencontre dans le sol et par suite assimilable par les végétaux.

b. — Le phosphate naturel est traité par de l'acide chlorhydrique et la liqueur claire décantée est additionnée d'une quantité de lait de chaux en proportion convenable pour transformer tout l'acide phosphorique en phosphate dicalcique insoluble qui se dépose. Le précipité, lavé à l'eau chaude, est recueilli et livré au commerce.

Ce superphosphate, uniquement formé de phosphate dicalcique, complètement débarrassé de toute matière étrangère inerte, est insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides les plus faibles et par conséquent utilisable en agriculture.

SULFATE DE CALCIUM — SO^4Ca

Etat naturel. — Le sulfate de calcium est très répandu dans la nature, soit à l'état anhydre (*anhydrite*), soit à l'état hydraté $SO^4Ca^2+2H^2O$ (*gypse* ou *pierre à plâtre*). On le rencontre également en dissolution dans certaines eaux naturelles (eaux séléniteuses).

Propriétés. — Cristaux groupés en fer de lance, en aiguilles ou en lames. Sa densité = 2, 31. Il est un peu soluble dans l'eau (0, 2 p. 100 à + 10° et 0, 4 p. 100 à + 35°), insoluble dans l'alcool. A 170° il devient anhydre et se réduit en une masse pulvérulente qui, au contact de l'eau, s'hydrate de nouveau et reprend sa dureté primitive. Chauffé à une température plus élevée, il n'absorbe l'eau qu'avec difficulté. Maintenu quelque temps vers 400°, il n'est plus susceptible de s'hydrater. Enfin à une température supérieure il fond et se décompose.

Cuisson du plâtre. — *Ancien procédé.* — On construit sur le sol d'un hangar, avec de gros morceaux de plâtre, une série de voûtes sur lesquelles on entasse d'autres morceaux de moins en moins volumineux. On allume sous chaque voûte un feu de bois. Au bout de dix à douze heures, la flamme ayant atteint la moitié de la hauteur de la masse, on cesse le feu, la déshydratation s'achève et, après cinq à six heures, on retire le plâtre cuit qu'on pulvérise et met en sacs. Dans ce procédé la chaleur étant mal répartie dans le four, le plâtre est généralement cuit d'une façon inégale.

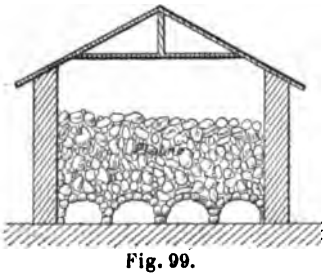


Fig. 99.

Cuisson en fours. — Le foyer, disposé au-dessous du sol, est alimenté par du bois qu'on y fait arriver par un conduit latéral

pouvant être bouché par une plaque de fonte. La flamme pénètre dans le four par huit ou dix carneaux coudés en fonte recouverts d'une cloche également en fonte et perforée sur les côtés de nombreux orifices. La cuisson dure environ douze heures.

On peut également faire usage de fours semblables aux fours à longue flamme employés pour la cuisson de la chaux (p. 240).

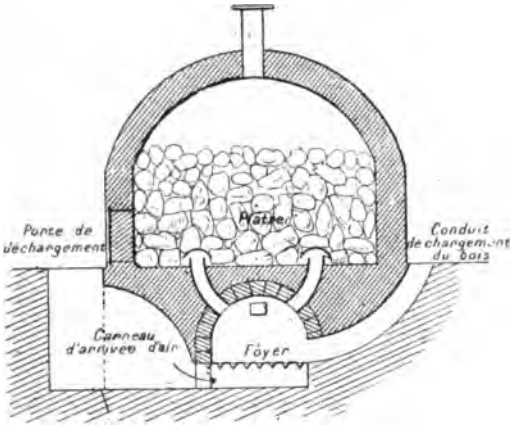


Fig. 100.

Applications. — Le plâtre est employé pour un grand nombre de constructions et d'enduits, pour la confection d'objets moulés, ainsi qu'en agriculture.

Plâtre durci ou stucs. — *Par l'emploi de l'alun.* — Du plâtre cru, mélangé à de l'alun en poudre, est soumis à la cuisson. Gâché avec de l'eau il ne fait prise que lentement, mais acquiert à la longue une dureté analogue à celle de l'albâtre ou du marbre.

Par l'emploi de la gélatine. — Du plâtre cuit est gâché avec une solution faible de gélatine, après sa solidification il est susceptible d'un très beau poli. En y incorporant des oxydes métalliques colorés, les stucs obtenus ont l'apparence du marbre.

Par l'emploi du silicate de potassium. — Le silicate de potassium, appliqué à l'état de solution à la surface d'objets moulés en plâtre, leur communique une grande dureté; ils perdent leur aspect crayeux et prennent un ton plus agréable à la vue.

BARYUM — Ba

Etat naturel. — Le baryum se rencontre principalement à l'état

de sulfate de baryum ou *barytine* et de carbonate de baryum ou *whitérite*.

Propriétés. — Métal blanc jaunâtre, très oxydable, fusible au rouge, décomposant l'eau à la température ordinaire.

Préparation. — On l'obtient par décomposition de la baryte caustique par des vapeurs de potassium, ou par l'action de l'amalgame de sodium sur une solution concentrée de chlorure de baryum, ou encore par électrolyse, à l'abri de l'air, du chlorure de baryum fondu.

COMBINAISON DU BARYUM AVEC LE CHLORE

CHLORURE DE BARYUM — $BaCl^2$

Propriétés. — Cristaux renfermant 2 H^2O, anhydres vers 200°, fusibles au rouge vif, solubles dans l'eau (43,5 p. 100 à + 15° 77, p. 100 à l'ébullition), presque insolubles dans l'alcool.

Fabrication. — On l'obtient par calcination dans un four à réverbère d'un mélange de sulfate de baryum naturel, de charbon et de chlorure de manganèse provenant de la fabrication du chlore.

$$SO^4Ba + MnCl^2 + 4C = BaCl^2 + MnS + 4CO$$

La masse calcinée est abandonnée quelque temps à l'air pour transformer l'hyposulfite de baryum formé en sulfate, on reprend par l'eau bouillante et on fait cristalliser (Kuhlmann).

Applications. — Il est employé pour la fabrication du sulfate de baryum artificiel ou blanc fixe.

COMBINAISONS DU BARYUM AVEC L'OXYGÈNE

PROTOXYDE DE BARYUM — BaO

(*Baryte caustique.*)

Propriétés. — Masse poreuse, d'un blanc grisâtre, indécomposable par la chaleur, absorbant l'humidité et l'acide carbonique

de l'air. Elle s'unit à l'eau en faisant entendre un bruit semblable à celui d'un fer rouge. Sa solution aqueuse ou *eau de baryte* se trouble à l'air par absorption d'acide carbonique et formation de carbonate de baryum insoluble. Par évaporation, elle fournit des cristaux d'hydrate de baryte, $Ba(OH)^2 + 8H^2O$, très solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide (5 p. 100), à peine solubles dans l'alcool. A 100° il perd $7H^2O$ et au rouge il se transforme en un hydrate $Ba(OH)^2$, fusible au rouge vif, indécomposable par la chaleur.

Fabrication. — On obtient la baryte à l'état *anhydre* par calcination du nitrate de baryum préparé par l'action de l'acide nitrique sur le carbonate de baryum naturel ou sur le sulfure de baryum provenant de la calcination d'un mélange de sulfate de baryum naturel et de charbon.

On l'obtient *hydratée* par calcination dans un four à cuve, en présence de charbon, du carbonate de baryum naturel ou artificiel, on reprend par l'eau bouillante et on fait cristalliser.

Applications. — La baryte est employée pour la fabrication de divers acides organiques, du bioxyde de baryum, et l'extraction du sucre des mélasses de betteraves.

BIOXYDE DE BARYUM — BaO^2

Propriétés. — Masse poreuse, grisâtre. La chaleur le décompose en baryte et oxygène. En présence d'eau il forme un hydrate $BaO^2 + 8H^2O$, que l'ébullition décompose en hydrate de baryte et oxygène. Les acides, en présence d'eau, le décomposent avec formation d'eau oxygénée.

Fabrication. — On l'obtient en faisant passer de l'air dans des cornues horizontales en fonte ou en terre, chauffées au rouge sombre et contenant de la baryte caustique.

Applications. — Il est employé pour la fabrication de l'oxygène et de l'eau oxygénée.

COMBINAISONS DU BARYUM AVEC LE SOUFRE

SULFURE DE BARYUM — BaS

Propriétés. — Cristaux incolores, très peu oxydables, solubles dans l'eau en se transformant en sulfhydrate de sulfure, oxysulfure de baryum et hydrate de baryum.

Fabrication. — On l'obtient par calcination dans un four à cuve, analogue aux fours à chaux, d'un mélange, façonné en briquettes, de sulfate de baryum, de charbon ou de sciure de bois et de résine ou de goudron. On reprend par l'eau bouillante, qui dissout le sulfure de baryum formé et l'abandonne par le refroidissement.

Applications. — Il est fréquemment employé pour la fabrication du chlorure ou du nitrate de baryum par l'action des acides chlorhydrique ou nitrique sur sa solution dans l'eau.

Sels de baryum.

AZOTATE DE BARYUM — $(AzO^3)^2Ba$

Cristaux incolores, solubles dans l'eau (8 p. 100 à + 15°, 35 p. 100 à l'ébullition), insolubles dans l'alcool; au delà de 200° il fond, se transforme en azotite de baryum, puis en bioxyde de baryum et finalement en baryte caustique avec dégagement d'oxygène.

On l'obtient par l'action de l'acide azotique sur le carbonate ou le sulfure de baryum.

Il est employé en pyrotechnie et pour la fabrication de la baryte.

CARBONATE DE BARYUM — CO^3Ba

Propriétés. — Poudre blanche, presque insoluble dans l'eau; un peu plus soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique, fusible et

décomposable au rouge blanc. En présence de charbon, sa décomposition par la chaleur est beaucoup plus facile.

Préparation. — On le prépare par grillage d'un mélange de carbonate de sodium et de sulfate de baryum ; on reprend par l'eau qui laisse le carbonate de baryum insoluble. On l'obtient encore par double décomposition au moyen du chlorure de baryum et du carbonate d'ammoniaque.

Applications. — On l'emploie pour la fabrication des sels de baryum et, par ses propriétés vénéneuses, pour la destruction des rats.

CHLORATE DE BARYUM — $(ClO^3)^2Ba + H^2O$

Propriétés. — Cristaux anhydres à 120°, solubles dans l'eau (37 p. 100 à + 20°, 126 p. 100 à + 100°), très peu solubles dans l'alcool.

Fabrication. — On l'obtient par addition d'une solution bouillante de chlorure de baryum à une solution de chlorate de calcium préparée comme en vue de la fabrication du chlorate de sodium.

$$(ClO^3)\,Ca + BaCl^2 = (ClO^3)^2Ba + CaCl^2$$

Par le refroidissement le chlorate de baryum cristallise, on le purifie par une nouvelle cristallisation dans l'eau.

Application. — Il est employé en pyrotechnie et, comme oxydant, dans l'impression des tissus.

SULFATE DE BARYUM — SO^4Ba

Propriétés. — Poudre blanche, insoluble dans l'eau, un peu soluble dans les acides minéraux, indécomposable par la chaleur.

Fabrication. — On le prépare artificiellement par addition d'acide sulfurique à une solution de chlorure de baryum. Le précipité est lavé à l'eau et livré au commerce sous forme de pâte à 30 p. 100 d'eau.

Applications. — On s'en sert pour la fabrication de certains verres, comme fondant en métallurgie et, sous le nom de *blanc fixe*, pour la peinture et la fabrication du papier.

STRONTIUM — Sr

Etat naturel. — Le strontium se rencontre principalement à l'état de sulfate de strontium ou *célestine* et de carbonate de strontium ou *strontianite*.

Propriétés. — Métal jaunâtre, très oxydable, fusible au rouge, décomposant l'eau à la température ordinaire. Sa densité = 2,54.

Préparation. — On le prépare par les mêmes procédés que ceux employés pour la préparation du baryum.

CHLORURE DE STRONTIUM — $SrCl^2$

Cristaux renfermant $6H^2O$, déliquescents, fusibles dans leur eau de cristallisation, très solubles dans l'eau (53 p. 100 de sel anhydre à + 20°, 100 p. 100 à 100°), solubles dans l'alcool (4 p. 100 de sel anhydre à + 25°).

On le prépare comme le chlorure de baryum.

COMBINAISONS DU STRONTIUM AVEC L'OXYGÈNE

PROTOXYDE DE STRONTIUM — SrO

(*Strontiane anhydre.*)

Propriétés. — Masse poreuse, grisâtre, infusible, indécomposable par la chaleur, absorbant l'humidité et l'acide carbonique de l'air. Il s'unit à l'eau avec une forte élevation de température. Sa solution aqueuse ou *eau de strontiane* se trouble à l'air par absorption d'acide carbonique et formation de carbonate de strontium insoluble. Par évaporation, elle fournit des cristaux d'*hydrate de*

strontiane Ba $(OH)^2 + 8H^2O$, solubles dans l'eau (1,92 p. 100 à + 15°,40 p. 100 à l'ébullition) qui, à 100°, perdent $8H^2O$ et se transforment en hydrate Ba $(OH)^2$, fusible au rouge, indécomposable par la chaleur.

Fabrication. — On l'obtient par les mêmes procédés que ceux employés pour la fabrication de la baryte anhydre ou hydratée.

Applications. — La strontiane est employée pour le raffinage du sucre et l'extraction du sucre des mélasses.

BIOXYDE DE STRONTIUM — SrO^2

Lamelles cristallines, renfermant $8H^2O$, peu solubles dans l'eau, décomposables par l'eau bouillante avec dégagement d'oxygène. A 130° il devient anhydre, puis se décompose, sans fondre, en protoxyde et oxygène.

On l'obtient par l'action de l'eau oxygénée sur une solution de strontiane.

SULFURE DE STRONTIUM — SrS

Masse blanche, friable, que l'eau décompose en sulfhydrate $Sr(SH)^2$, polysulfure et hydrate de strontium. Il est phosphorescent.

On le prépare comme le sulfure de baryum, par réduction du sulfate de strontium par le charbon.

Sels de strontium.

AZOTATE DE STRONTIUM — $(AzO^3)^2$ Sr

Cristaux solubles dans l'eau (20 p. 100 à froid, 200 p. 100 à l'ébullition), insolubles dans l'alcool. Au rouge, il fond et se transforme en azotite, puis en protoxyde de strontium. On le prépare comme l'azotate de baryum. Il est employé en pyrotechnie.

CARBONATE DE STRONTIUM — CO^3Sr

Poudre blanche, presque insoluble dans l'eau, un peu soluble

dans l'eau chargée d'acide carbonique, décomposable par la chaleur, surtout sous l'influence de la vapeur d'eau ou en présence de charbon.

On l'obtient par double décomposition ou par l'action de l'acide carbonique sur l'hydrate de strontiane.

SULFATE DE STRONTIUM — SO^4Sr

Poudre blanche, presque insoluble dans l'eau, surtout en présence de sulfates solubles ou d'acide sulfurique étendu, un peu soluble dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique, d'acide nitrique ou de chlorure de sodium.

On l'obtient par l'action de l'acide sulfurique ou d'un sulfate soluble sur une solution d'un sel de strontium.

MAGNÉSIUM — Mg

Etat naturel. — Son principal minerai est la *dolomie* ou carbonate double de magnésium et de calcium. On le rencontre également à l'état de silicates (*péridot*, *talc*, *pyroxène*, *amphibole*...), et en solution dans diverses eaux à l'état de chlorure ou de sulfate.

Propriétés. — Métal blanc, malléable, ductile, fusible au rouge et volatilisable. Sa densité = 1,75; sa chaleur spécifique = 0,2499. Il est inaltérable dans l'air sec, mais s'oxyde dans l'air humide. Il brûle dans l'air avec une flamme très intense et très photogénique en produisant de la magnésie. Il s'unit directement à la plupart des métalloïdes. Les acides étendus le dissolvent rapidement; les lessives alcalines et l'ammoniaque sont sans action sur lui à froid, mais les sels ammoniacaux l'attaquent à chaud.

Préparation. — On l'obtient par décomposition du chlorure de magnésium par le sodium. On introduit dans un creuset, préalablement chauffé au rouge, un mélange de :

Chlorure de magnésium anhydre . .	600	grammes
Fluorure de calcium	480	—
Sodium	230	—

On ferme le creuset. Quand la réaction est terminée, on remue le mélange avec une tige de fer, on retire le creuset du feu et on y projette un peu de fluorure de calcium pour activer son refroidissement. Le magnésium se sépare sous forme d'un culot qu'on agglomère par une nouvelle fusion en présence d'un mélange à parties égales de chlorure de sodium et de chlorure de potassium (Deville et Caron).

Le métal ainsi préparé contient du charbon, du silicium et de l'azote; on le purifie par distillation au rouge blanc dans un tube en terre réfractaire traversé par un courant d'hydrogène sec.

Applications. — Il est employé, sous forme de fils, de rubans ou de poudre, comme agent d'éclairage. Sa lumière, riche en rayons chimiques, se prête très bien aux expériences de photographie.

COMBINAISONS DU MAGNÉSIUM AVEC LE CHLORE

CHLORURE DE MAGNÉSIUM — $MgCl^2$

Propriétés. — Cristaux déliquescents, très solubles dans l'eau solubles dans l'alcool. Par évaporation à sec de ses dissolutions il se décompose partiellement en magnésie et acide chlorhydrique.

Fabrication. — On l'obtient, comme produit secondaire, dans la fabrication du chlorure de potassium au moyen de la *carnallite* (chlorure double de potassium et de magnésium) ou par l'action du froid sur les eaux mères des marais salants ; le sulfate de magnésium que ces eaux renferment réagit sur le chlorure de sodium pour former du sulfate de sodium qui se dépose et du chlorure de magnésium qui reste en solution.

Applications. — Il est employé pour la fabrication du chlore par le procédé Weldon et Pechiney et pour la préparation d'apprêts destinés à maintenir les tissus dans un état convenable d'humidité.

OXYCHLORURE DE MAGNÉSIUM

Il se forme par addition de magnésie à une solution concentrée

de chlorure de magnésium. Le mélange, devenant très dur et compact au bout de quelques heures, peut être employé dans les constructions en place de plâtre ou de ciment.

COMBINAISONS DU MAGNÉSIUM AVEC L'OXYGÈNE

OXYDE DE MAGNÉSIUM. — MgO

(*Magnésie*)

Propriétés. — Masse blanche, pulvérulente, à peu près infusible. En présence d'eau, il se transforme peu à peu en un hydrate MgO, H^2O absorbant l'acide carbonique de l'air.

Préparation. — On l'obtient par calcination du carbonate de magnésium.

Applications.— L'oxyde de magnésium, sous le nom de *magnésie calcinée*, est employé en médecine.

Sels de magnésium.

AZOTATE DE MAGNÉSIUM — $(AzO^3)^2Mg$

Cristaux déliquescents, renfermant $6H^2O$, fusibles à 90°, décomposables vers 140°, solubles dans l'eau et l'alcool.

On l'obtient par l'action de l'acide azotique sur la magnésie ou le carbonate de magnésium.

CARBONATE NEUTRE DE MAGNÉSIUM — CO^3Mg

Propriétés. — Il est blanc, très peu soluble dans l'eau, un peu soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique ou renfermant certains sels en dissolution. Vers 300°, il commence à se décomposer en perdant de l'acide carbonique.

Préparation. — On l'obtient industriellement par l'action de l'acide carbonique sur la dolomie (carbonate double de calcium

et de magnésium) en présence d'eau. Le carbonate de magnésium se dissout, puis est précipité par l'action de la chaleur sur sa dissolution.

Applications. — Il est employé pour la préparation de l'acide carbonique pur et la fabrication de matériaux réfractaires.

TRICARBONATE TÉTRAMAGNÉSIEN — $(CO^2)^3 (MgO)^4 + 4H^2O$

Propriétés. — Masse blanche, presque insoluble dans l'eau, un peu soluble dans l'eau contenant des sels ammoniacaux.

Préparation. — On l'obtient en faisant bouillir une solution de chlorure ou de sulfate de magnésium additionnée d'un léger excès de carbonate de sodium. Le précipité, bien lavé, est introduit dans des moules en bois de forme rectangulaire et séché.

Applications. — On l'emploie en médecine sous le nom de *magnésie blanche*.

SULFATE DE MAGNÉSIUM — SO^4Mg

Propriétés. — Cristaux renfermant 7 H^2O, peu altérables à l'air, anhydres à 210°, décomposables au rouge blanc. Il est soluble dans l'eau (32,7 p. 100 de sel anhydre à 14° 5 et 72 p. 100 à 97°), insoluble dans l'alcool.

Fabrication. — On l'obtient :

a. — Par évaporation des eaux mères des marais salants.

b. — Par l'action de l'acide sulfurique sur la dolomie (carbonate double de calcium et de magnésium); le sulfate de calcium peu soluble se dépose et la liqueur claire est soumise à l'évaporation.

c. — Par lessivage du produit résultant du grillage des schistes pyriteux magnésifères.

Applications. — Il est employé dans les verreries et en médecine.

ZINC — Zn

Etat naturel. — Ses principaux minerais sont la *calamine* ou carbonate de zinc plus ou moins mélangé de silicate de zinc et la *blende* ou sulfure de zinc.

Propriétés. — Métal blanc bleuâtre, se ternissant rapidement à l'air par suite de son oxydation superficielle, cassant, ductile et malléable, fusible à 412°, bouillant à 929°. Sa densité = 7,1. Sa chaleur spécifique = 0,0935.

Il est inaltérable dans l'air sec et froid ; dans l'air humide il se recouvre d'une couche mince d'oxyde. Réduit en poudre, il décompose l'eau à la température ordinaire.

Vers 500° il brûle à l'air avec une flamme blanche en produisant d'abondantes fumées d'oxyde de zinc. Il s'unit facilement avec le chlore, le brome, l'iode, le soufre, le sélénium, le phosphore, l'arsenic.

Les acides chlorhydrique et sulfurique étendus ainsi qu'un grand nombre d'autres acides le dissolvent avec dégagement d'hydrogène, l'acide azotique avec production de bioxyde d'azote. Les solutions de sel marin et d'alun l'attaquent lentement avec dégagement d'hydrogène.

Métallurgie du zinc.

Le zinc s'obtient par réduction, au moyen du charbon, de l'oxyde de zinc résultant de la calcination ou du grillage de ses minerais.

Préparation du minerai. — Les calamines (carbonate de zinc) en morceaux sont calcinées dans des fours à cuve identiques aux fours à chaux ordinaires. L'acide carbonique se dégage et l'oxyde de zinc est extrait par la base du four. On reconnaît que la calcination est complète à la nuance jaune que présente l'oxyde de zinc à sa sortie du four.

Les menus de calamine ainsi que les blendes (sulfure de zinc), qui préalablement doivent être broyées, sont grillés dans un four à

réverbère à deux soles. Le grillage doit être fait en présence d'un grand excès d'air afin d'éviter la formation du sulfate de zinc. Le soufre se dégage à l'état d'acide sulfureux et, l'opération terminée, l'oxyde de zinc pulvérulent est enlevé de la sole inférieure, qu'on recharge aussitôt avec le minerai partiellement grillé de la sole supérieure.

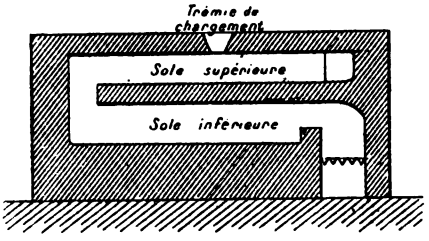


Fig. 101.

Réduction de l'oxyde de zinc. — *Méthode belge.* — L'opération s'effectue dans des cornues cylindriques en terre de 1 mètre à 1m20 de longueur et de 0m15 à 0m20 de diamètre, disposées au nombre de 100 à 150 dans un four chauffé par un gazogène et muni de chambres à récupération de chaleur. Chaque cornue est munie d'une allonge en terre à laquelle s'adapte un cylindre en tôle percé d'un petit orifice pour le dégagement du gaz.

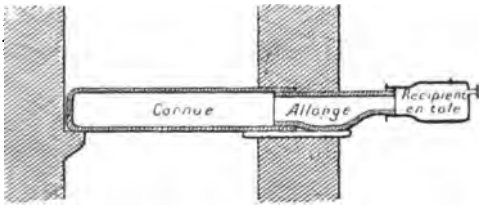


Fig. 102.

Le four étant porté au rouge, le minerai, mélangé à moitié de son poids de menus de coke ou de houille, est introduit dans chaque cornue par charges de 10 à 12 kilog. Le chargement terminé, on adapte les allonges qu'on lute avec de l'argile. Au bout de deux heures le zinc commence à distiller, et, dès qu'on voit apparaître les vapeurs, on adapte les récipients de tôle. Le métal se condense fondu dans les allonges et, dans les récipients en tôle, on recueille un mélange d'oxyde de zinc et de zinc en poudre.

Après vingt-quatre heures, l'opération est terminée, on enlève les récipients de tôle d'où l'on retire le mélange d'oxyde de zinc et de poudre de zinc qu'on livre au commerce sous le nom de *poudre* ou *gris de zinc*, puis, à l'aide d'une raclette, on fait tomber le zinc fondu, contenu dans les allonges, dans une poche pour le couler en lingots.

Méthode silésienne. — Les cornues sont de dimensions plus considérables que dans la méthode belge. Elles ont 1^m50 de longueur sur 0^m50 de hauteur et 0^m25 de largeur. Leur nombre est de 40 à 50 par four. Chacune d'elles est munie d'un tube coudé en terre qui conduit les vapeurs métalliques dans un espace clos fermé par une plaque de fonte et disposé à la base du four. Au bout de vingt-quatre ou quarante-huit heures l'opération est terminée et l'on retire du récipient inférieur le zinc solidifié qu'on refond dans une chaudière pour le couler en lingots.

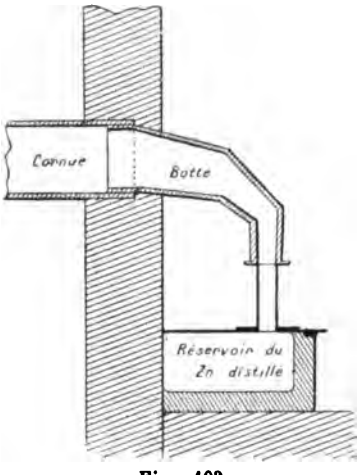


Fig. 103.

Purification. — Le zinc brut renferme assez souvent de notables proportions de plomb dont on peut le séparer d'une façon très complète en l'abandonnant pendant un ou deux jours dans un four à réverbère à sole inclinée à une température voisine de son point de solidification. Le plomb se sépare et vient se réunir dans une poche située à la partie inférieure de la sole du four.

Traitement électrolytique des minerais de zinc. — *Procédé Létrange.* — La blende est soumise à un grillage à une température peu élevée de façon à la transformer en sulfite de zinc qui, exposé à l'air, passe rapidement à l'état de sulfate de zinc. On soumet le minerai grillé à un lavage à l'eau, puis on fait circuler la liqueur renfermant le sulfate de zinc dans des bassins où sont disposées des anodes insolubles en plomb et des cathodes en zinc reliées à une dynamo. Le sulfate de zinc est décomposé, du zinc se dépose sur la cathode et la liqueur, renfermant de l'acide sulfurique, est utilisée pour le lessivage, soit de blendes grillées, soit de calamines.

Procédé Blas et Miest. — Le minerai broyé en grains est aggloméré dans des moules de cuivre sous une pression d'une centaine

d'atmosphères. On en forme ainsi des plaques qui, reliées par des tringles en fer au pôle positif d'une dynamo, sont plongées dans une solution de sulfate de zinc obtenue comme dans le procédé précédent. Le pôle positif est formé par des plaques de zinc. Le zinc du minerai se dissout peu à peu et se dépose sur la cathode, tandis que sur l'anode reste un dépôt de soufre qu'on peut utiliser.

Alliages de zinc.

Le zinc s'allie à la plupart des métaux. Ses alliages sont durs, cassants et, sous l'influence de la chaleur, perdent facilement du zinc par volatilisation. Les principaux sont ceux qu'il forme avec le cuivre et le fer (voir *Cuivre et fer*).

COMBINAISONS DU ZINC AVEC LE CHLORE

CHLORURE DE ZINC — $ZnCl^2$

Propriétés.—Masse molle, blanc grisâtre, fusible au-dessous du rouge, sublimable, déliquescente, très soluble dans l'eau. Sa grande avidité pour l'eau en fait un déshydratant très énergique.

Sa solution aqueuse est incolore; par évaporation à sec elle laisse un mélange de chlorure anhydre et d'oxychlorure de zinc.

Il forme avec l'ammoniaque diverses combinaisons solubles dans l'eau et cristallisables.

Préparation. — On l'obtient anhydre par l'action du chlore sur le zinc ou l'oxyde de zinc chauffé au rouge, le chlorure de zinc se sublime.

On l'obtient en solution par l'action de l'acide chlorhydrique sur le zinc ou l'oxyde de zinc.

Applications. — A l'état de solution aqueuse, il est employé comme désinfectant, comme agent de conservation des bois et pour la fabrication des oxychlorures de zinc.

OXYCHLORURES DE ZINC — $ZnCl^2\,(ZnO)^{2,6\,\text{ou}\,9}$

Préparation. — On les obtient en délayant, au moment d'en faire

usage, de l'oxyde de zinc dans une solution concentrée de chlorure de zinc. Le mélange s'épaissit, et se prend bientôt en une masse compacte, dure et résistante.

Applications. — Les oxychlorures de zinc sont employés comme stuc pouvant remplacer le ciment, comme lut pour les appareils de chimie et, en peinture, en remplacement de l'huile de lin.

COMBINAISONS DU ZINC AVEC L'OXYGÈNE

OXYDE DE ZINC — ZnO

Propriétés. — Poudre blanche, devenant jaune à chaud, infusible et fixe, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides, les alcalis, l'ammoniaque, le carbonate d'ammoniaque.

Il forme avec l'eau un hydrate $Zn(OH)^2$ qu'on obtient, sous forme d'un précipité blanc volumineux, par l'action d'une solution de potasse sur une solution d'un sel de zinc.

Fabrication. — On l'obtient par la combustion du zinc à l'air.

Fabrication au moyen du zinc métallique. — Le zinc est intro-

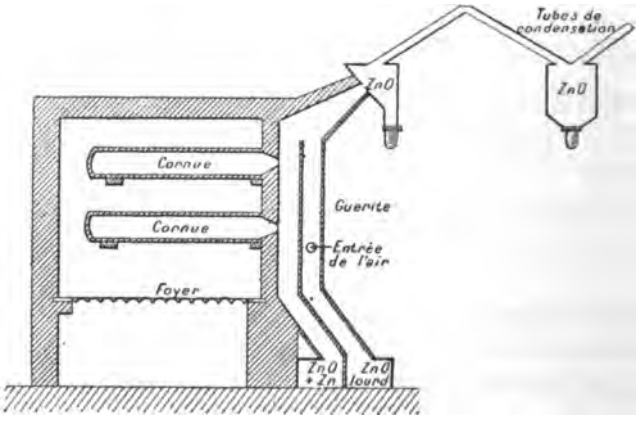


Fig. 104.

duit, sous forme de saumons, dans des cornues horizontales en

terre. Chaque paire de cornues vient déboucher dans une guérite où les vapeurs de zinc s'enflamment, en donnant naissance à de l'oxyde de zinc. La guérite est divisée en deux compartiments. Dans le compartement où débouchent les cornues, se condense un mélange de zinc métallique non oxydé et d'oxyde lourd et compact, dans le deuxième compartiment se condense de l'oxyde lourd, mais débarrassé de particules métalliques ; quant à l'oxyde léger et floconneux, il est entraîné par le courant gazeux et va se rendre dans une série de tubes coudés en tôle, puis dans des chambres tapissées de toiles pelucheuses de coton. Ces chambres sont séparées en deux compartiments par une cloison en toile que le courant gazeux est obligé de contourner avant de se rendre dans la chambre suivante. Au sortir de la dernière chambre, il passe encore à travers une toile métallique à large surface et finalement se rend dans la cheminée qui détermine le tirage dans l'appareil.

Chaque chambre et chacun des coudes en tôle est muni d'une trémie terminée par un tube fermé par un sac dans lequel vient se rendre l'oxyde de zinc condensé.

Un appareil se compose en général de dix cornues dont les produits gazeux, entraînant avec eux l'oxyde de zinc formé, traversent une même série de tubes réfrigérants et de chambres de condensation, d'un développement total de 800 à 900 mètres.

L'oxyde de zinc, recueilli dans les tubes de condensation et les chambres, est employé tel quel ; celui, mélangé de zinc métallique, recueilli dans les guérites, est soumis au lavage, l'oxyde, plus léger, est entraîné par le courant d'eau, puis mis à égoutter sur un filtre en toile, séché et broyé, et le zinc, provenant de ce lavage, est refondu et rentre dans la fabrication.

Fabrication au moyen des minerais de zinc. — Le minerai, grillé et transformé en oxyde, est mélangé de menus de coke et introduit dans un four dont la sole, formée d'une plaque de fonte percée de trous, a été recouverte d'une couche de coke préalablement porté à l'incandescence. Toutes les portes du four étant closes on n'y laisse pénétrer que la quantité d'air nécessaire à la combustion du charbon. Les vapeurs de zinc résultant de la réduction

de l'oxyde sont brûlées et le blanc de zinc est condensé comme dans le procédé précédent.

Applications. — L'oxyde de zinc est employé en peinture ; il présente sur la céruse l'avantage d'être inoffensif et de ne pas noircir sous l'influence des émanations sulfhydriques.

COMBINAISONS DU ZINC AVEC LE SOUFRE

SULFURE DE ZINC — ZnS

Propriétés. — Cristaux jaunâtres, fusibles au rouge blanc, non volatils, difficilement décomposables par les acides. Par grillage à l'air il se décompose en oxyde de zinc, acide sulfureux et sulfate de zinc qu'une température plus élevée transforme en oxyde.

Il forme avec l'eau un hydrate ZnS, H^2O en flocons blancs, insolubles dans l'eau et les acides faibles, solubles dans les acides minéraux et les alcalis.

Préparation. — On le prépare anhydre par calcination d'un mélange de soufre et d'oxyde ou de sulfate de zinc.

On l'obtient hydraté par l'action de l'hydrogène sulfuré ou des sulfures alcalins sur une solution d'un sel de zinc.

Sels de zinc.

AZOTATE DE ZINC — $(AzO^3)^2 Zn + 6H^2O$

Cristaux déliquescents, très solubles dans l'eau et l'alcool. Dans le vide sec il perd $4H^2O$ et $5H^2O$ à 100° ; à une température plus élevée il se décompose.

On l'obtient par l'action de l'acide azotique sur le zinc.

CARBONATE DE ZINC — CO^3Zn

Poudre blanche, insoluble dans l'eau, un peu soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique, infusible, décomposable par la cha-

leur en oxyde de zinc et acide carbonique. On l'obtient en chauffant à 160°, en tubes scellés, un mélange de solutions de sulfate de zinc et de carbonate de sodium.

Les hydrocarbonates de zinc se forment par addition d'un carbonate ou bicarbonate alcalin à une solution froide ou bouillante d'un sel de zinc. Il se dégage de l'acide carbonique et l'hydrocarbonate insoluble se dépose avec une composition variable, suivant son mode de préparation.

SULFATE DE ZINC — $SO^4Zn + 7H^2O$
(*Vitriol blanc*)

Propriétés. — Cristaux efflorescents. Il perd 6 H^2O à 100° et le reste à 200°. Il est très soluble dans l'eau (138 p. 100 à + 10° et 653 p. 100 à 100°), insoluble dans l'alcool.

Fabrication. — On l'obtient :

a. — Par l'action de l'acide sulfurique étendu sur le zinc, l'oxyde ou le carbonate de zinc.

b. — Par grillage de la blende (mélange de sulfure de zinc et de sulfure de fer). On reprend par l'eau. Par évaporation, on obtient un mélange de sulfate de fer et de sulfate de zinc qu'on soumet à une calcination, à basse température, dans des cornues de terre. Le sulfate de fer se décompose en oxyde de fer et anhydride sulfurique. On reprend par l'eau qui dissout le sulfate de zinc non décomposé et on fait cristalliser. Assez souvent les cristaux sont fondus dans leur eau de cristallisation et coulés en plaques (*vitriol de Goslard*).

Applications. — On l'emploie comme désinfectant, comme antiseptique et, dans les fabriques d'indiennes, pour la confection des réserves.

CADMIUM — Cd

Etat naturel. — On le rencontre en petite quantité dans les minerais de zinc.

Propriétés. — Métal blanc, brillant, se ternissant rapidement à l'air par suite de son oxydation superficielle, ductile, très malléable, fusible à 320°, bouillant à 815°, mais volatilisable dès 400°. Ses vapeurs sont de couleur jaune orangé ; sa densité = 8, 6. Sa chaleur spécifique = 0, 0548. Ses propriétés chimiques sont les mêmes que celles du zinc.

Métallurgie du cadmium. — Le cadmium s'extrait des poussières brunes ou *cadmies* qui se condensent dans les allonges au commencement de la distillation des minerais de zinc cadmifères.

Ces cadmies, formées d'un mélange d'oxyde de zinc et de 2 à 10 p. 100 d'oxyde de cadmium, qui leur communique sa couleur, sont mélangées avec le quart de leur poids de charbon et soumises à une nouvelle distillation dans des cornues en terre ou en fonte. Le cadmium distille, mélangé d'un peu de zinc. Pour le purifier, on le dissout dans de l'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu et on fait passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré. Le sulfure de cadmium précipité est lavé à l'eau, dissous dans l'acide chlorhydrique concentré, puis précipité par une solution de carbonate d'ammonium. Le carbonate de cadmium insoluble est recueilli, lavé, séché, puis distillé avec du charbon.

COMBINAISONS DU CADMIUM AVEC LE CHLORE, LE BROME, L'IODE

CHLORURE DE CADMIUM — $CdCl^2$

Paillettes cristallines, déliquescentes, très solubles dans l'eau (140 p. 100 à 0°), fusibles vers 400° et sublimables.

On l'obtient par l'action de l'acide chlorhydrique sur le cadmium, son oxyde ou son carbonate.

BROMURE DE CADMIUM — $CdBr^2$

Paillettes nacrées, fusibles et volatiles, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

On l'obtient par l'action du brome sur le cadmium en présence d'eau.

Il est employé en photographie.

IODURE DE CADMIUM — CdI^2

Cristaux inaltérables à l'air, très solubles dans l'eau (92 p. 100 à + 20°), l'alcool et l'éther.

On l'obtient par l'action directe de l'iode sur le cadmium en présence d'eau ou par évaporation à sec d'un mélange de solutions de sulfate de cadmium et d'iodure de potassium. On reprend par l'alcool qui ne dissout que l'iodure de cadmium formé.

On l'emploie en photographie et en médecine.

COMBINAISONS DU CADMIUM AVEC L'OXYGÈNE

OXYDE DE CADMIUM — CdO

Poudre jaune-brun, insoluble dans l'eau, fusible et volatile au rouge, facilement réductible à 400° par l'hydrogène, soluble dans l'ammoniaque.

On l'obtient par calcination du cadmium à l'air ou par l'action de la chaleur sur son hydrate, que l'on prépare par addition d'un excès de potasse ou de soude à une solution d'un sel de cadmium.

COMBINAISONS DU CADMIUM AVEC LE SOUFRE

SULFURE DE CADMIUM — CdS

Propriétés. — Poudre jaune vif, devenant rouge par l'action de la chaleur, insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans les acides étendus ou l'ammoniaque.

Préparation. — On le prépare en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution de sulfate de cadmium, obtenue par lessivation des blendes cadmifères grillées.

Applications. — Il est employé comme couleur sous le nom de *jaune de cadmium* ou *jaune brillant.*

Sels de cadmium.

AZOTATE DE CADMIUM — $(AzO^3)^2Cd$

Cristaux déliquescents, très solubles dans l'eau et l'alcool.

On l'obtient par l'action de l'acide nitrique sur le cadmium.

CARBONATE DE CADMIUM — CO^3Cd

Poudre blanche, insoluble dans l'eau.

On l'obtient en précipitant une solution d'un sel de cadmium par un carbonate alcalin.

SULFATE DE CADMIUM — $SO^4Cd + 4H^2O$

Cristaux très solubles dans l'eau, devenant anhydres par la chaleur. Au rouge il se transforme en sulfate basique SO^4Cd, CdO et, au rouge blanc, il se décompose en acide sulfureux, oxygène et oxyde de cadmium.

On l'obtient par l'action de l'acide sulfurique étendu sur le cadmium en présence d'un peu d'acide nitrique ou mieux sur l'oxyde ou le carbonate de cadmium.

Il est employé en médecine.

CUIVRE — Cu

État naturel. — Ses principaux minerais sont :

Le *cuivre natif.*

Le *cuivre oxydulé*, Cu^2O, et le *cuivre oxydé noir*, CuO, souvent associé à des carbonate, phosphate, arséniate de cuivre.

Le *cuivre sulfuré*, Cu^2S, et le *cuivre pyriteux*, qui sont un mélange de sulfure de cuivre, de sulfure de fer, de sulfure de zinc,

avec gangue de quartz et de schistes argileux ; leur teneur en cuivre varie de 5 à 15 p. 100.

Propriétés. — Métal rouge jaunâtre, d'une faible dureté, ductile, malléable, très tenace, fusible à 1150°. Sa densité varie de 8,91 à 8,95. Sa chaleur spécifique = 0,0949.

Il est inaltérable dans l'air sec ; dans l'air humide, il se recouvre d'une couche d'hydrocarbonate basique ou vert-de-gris. Chauffé à l'air, il se transforme en oxyde ; au rouge blanc, il brûle avec une flamme verte. Il se combine au rouge avec le chlore, le brome, l'iode, le soufre, le sélénium.

Les acides sulfurique et chlorhydrique sont sans action sur lui à froid, mais l'attaquent à chaud. L'acide nitrique le dissout rapidement. En présence de l'air, il est attaqué par les acides les plus faibles et un grand nombre de solutions salines. Dans les mêmes conditions l'ammoniaque le dissout en se colorant en bleu avec formation d'azotite d'ammonium.

Métallurgie du cuivre.

Les minerais sulfurés sont, de tous les minerais de cuivre, les plus nombreux et les plus importants. Ils sont constitués par un mélange de sulfure de cuivre, de sulfure de fer, de sulfure de zinc, et c'est de ce mélange qu'il faut extraire les 5 à 10 p. 100 de cuivre que le minerai renferme.

Par un grillage complet, on pourrait arriver à éliminer tout le soufre du minerai et à transformer tous les métaux en oxydes, mais, plus tard, lorsqu'il s'agirait de réduire l'oxyde de cuivre, l'oxyde de fer et l'oxyde de zinc se trouveraient également réduits et rendraient le cuivre impur.

Pour éviter ce grave inconvénient, on se base sur l'affinité plus grande que possède le soufre pour le cuivre, que pour le fer et les autres métaux. On grille le minerai incomplètement et le mélange d'oxydes et de sulfures de cuivre et de fer est soumis à la fusion. L'oxyde de cuivre réagit sur le sulfure de fer, s'empare de son soufre et le transforme en oxyde de fer qui, ainsi que l'oxyde de fer produit pendant le grillage, passe dans la scorie.

En répétant sur le minerai ainsi épuré ou *matte* les mêmes opérations de grillage et de fonte, on arrive ainsi à éliminer la totalité du fer et des métaux étrangers. Par un dernier grillage, le sulfure de cuivre est transformé en oxyde qu'il n'y a plus qu'à réduire par le charbon.

Méthode continentale. — *Grillage du minerai en tas.* — Sur une aire fortement damée, on construit deux canaux d'aérage en pierres sèches qu'on recouvre d'un lit de bois au-dessus duquel on entasse le minerai en gros morceaux en forme de meule hémisphérique ou pyramidale. Au centre, on ménage une cheminée. On met le feu au bois et la combustion se propage peu à peu dans toute la masse, mais d'une façon toujours incomplète. Une partie du soufre est simplement volatilisée et peut être recueillie dans des cavités ménagées à la partie supérieure des tas, mais la majeure partie des sulfures sont transformés en sulfates qui, soit par l'action de la chaleur, soit par l'action réductrice des sulfures, sont décomposés et transformés en oxydes. L'opération dure trois ou quatre mois et la masse grillée est alors constituée par un mélange d'oxydes et de sulfures non décomposés.

Grillage en stalles. — Le minerai est étalé sur deux soles inclinées au-dessus d'un lit de bois. Les produits de la combustion se

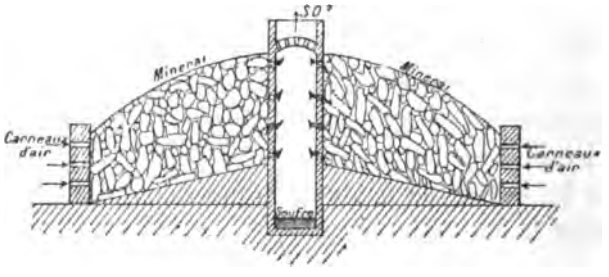


Fig. 105.

rendent dans la cheminée centrale où le soufre volatisé se dépose, tandis que l'acide sulfureux se dégage dans l'atmosphère.

Grillage en fours. — Il s'effectue, tant pour le minerai en morceaux, que pour le minerai en poudre, dans les mêmes fours que

ceux employés pour le grillage des pyrites de fer (voir p. 63). L'acide sulfureux produit est alors utilisé pour la fabrication de l'acide sulfurique.

Fonte pour matte bronze. — Le minerai, grillé et mélangé de fondants appropriés à la nature de sa gangue, est chargé par couches alternatives avec le combustible dans un demi-haut fourneau.

L'oxyde de cuivre réagit sur le sulfure de fer et le transforme en oxyde de fer qui s'unit à la silice de la gangue et se trouve ainsi partiellement éliminé dans les scories. L'oxyde de zinc, provenant du zinc du minerai, est réduit par le charbon, mais le zinc volatilisé s'oxydant de nouveau dans les parties hautes du four s'y dépose sous forme de cadmies ; enfin les arséniates et antimoniates sont transformés en acide arsénieux et oxyde d'antimoine qui sont entraînés par le courant gazeux.

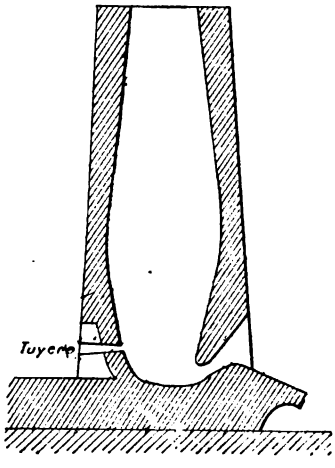


Fig. 106.

La matte ainsi formée d'un mélange de sulfure de cuivre et d'une proportion encore considérable de sulfure de fer, mais débarrassée de sa gangue et de la majeure partie des métaux étrangers, se rassemble dans le creuset avec la scorie qu'on laisse couler librement dans l'avant-creuset. Toutes les 10 ou 12 heures on perce la matte qu'on coule en saumons dans des lingotières.

Grillage de la matte bronze. — Ce second grillage s'effectue sur les saumons, grossièrement concassés, dans des cases ou des fours semblables à ceux employés pour le grillage du minerai. L'oxydation est poussée le plus loin possible de façon à éliminer tout le soufre à l'état d'acide sulfureux et transformer le cuivre et le fer en oxydes.

Fonte pour cuivre noir. — On se sert des mêmes fours que ceux

employés dans la fonte pour matte bronze. On ajoute à la matte bronze une certaine quantité de matériaux siliceux, l'oxyde de fer et les métaux étrangers s'unissent à la silice et passent dans la scorie et le cuivre réduit se rassemble dans le creuset. Les scories, renfermant un peu de cuivre, sont repassées à la fonte pour matte bronze.

Affinage et raffinage. — Le cuivre noir ainsi obtenu est chargé dans un four à réverbère dont la sole est légèrement inclinée vers un petit bassin ménagé à la base du rampant. On amène le cuivre à fusion, les métaux étrangers s'oxydent, s'unissent à la silice des parois du four et forment des scories qu'on enlève au râble. Dès que, par de petits échantillons prélevés dans la masse, on s'est

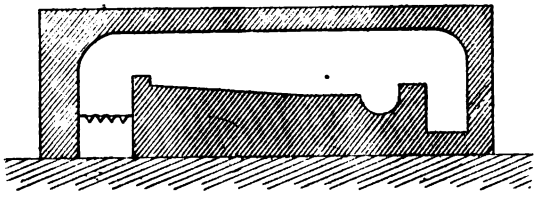


Fig. 107.

assuré que le cuivre est convenablement épuré, on procède au raffinage. A cet effet on projette à la surface du bain une légère couche de charbon de bois et on plonge dans le métal en fusion une perche de bois vert qui détermine un violent bouillonnement de la masse. Le cuivre oxydulé est réduit par le charbon avec lequel il se trouve en contact. On prélève fréquemment, à l'aide d'une cuiller, des petits échantillons qu'on coule dans des moules et l'opération est terminée dès que le métal présente une cassure soyeuse et de couleur rosée. A l'aide d'une poche en fer, on puise alors le cuivre qu'on coule dans de petits moules en fonte enduits d'argile.

Méthode anglaise. — *Grillage du minerai.* — Le minerai broyé est étendu en couche de 10 à 12 centimètres d'épaisseur sur la sole plane d'un four à réverbère généralement chauffée par la flamme perdue d'un four de fusion pour mattes. A l'aide d'un râble on

renouvelle les surfaces jusqu'à ce que la moitié environ du soufre soit éliminée, puis on procède à la fonte pour matte bronze.

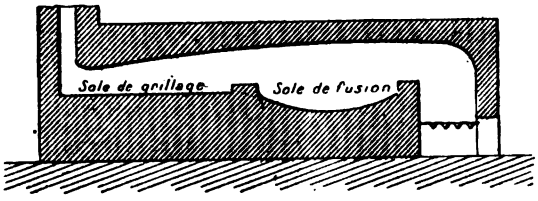


Fig. 108.

Fonte pour matte bronze. — Le four est à sole concave et le minerai grillé y est chargé mélangé de fondants appropriés à la nature de sa gangue (spath-fluor, calcaire, matières siliceuses). Le sulfure de fer restant dans le minerai est décomposé par l'oxyde de cuivre résultant du grillage, il se forme du sulfure de cuivre et de l'oxyde de fer qui, avec celui déjà existant, s'unit à la silice et passe dans les scories. Celles-ci étant pâteuses sont enlevées au râble par la porte de travail et, par un trou de coulée, on fait écouler la matte dans de l'eau pour la grenailler.

Grillage de la matte bronze. — Le grillage s'effectue dans les mêmes fours à réverbère que ceux employés pour le grillage du minerai. L'opération doit être conduite de façon à déterminer une oxydation complète du sulfure de fer, mais à laisser la majeure partie du cuivre à l'état de sulfure en vue de l'élimination ultérieure des métaux étrangers.

Fonte pour matte blanche. — La matte bronze grillée est amenée à fusion en présence de matières siliceuses dans un four à réverbère à sole concave. L'oxyde de fer et la majeure partie des métaux étrangers passent dans les scories et la matte, presque uniquement formée de sulfure de cuivre, est coulée en plaques ou en pains plus ou moins volumineux.

Rôtissage de la matte blanche. — Cette opération a pour but la transformation du sulfure de cuivre en cuivre métallique par oxydation directe du soufre, puis réaction de l'oxyde de cuivre formé sur le

sulfure restant. L'opération se fait dans un four à réverbère à sole légèrement concave. On chauffe d'abord avec les portes du four fermées ; dès que la matte commence à se ramollir, on ouvre les portes pour donner accès à l'air qui oxyde une partie du soufre et le transforme en acide sulfureux. On referme ensuite les portes, la température s'élève et l'oxyde de cuivre formé, réagissant sur le sulfure encore existant, amène une partie du cuivre à l'état métallique. En répétant deux ou trois fois les mêmes opérations, tout le cuivre se trouve transformé en cuivre métallique brut ou *cuivre noir* en même temps que les oxydes étrangers, s'unissant à la silice du four et à celle recouvrant les pains de mattes, donnent une scorie pâteuse qu'on enlève au râble. On coule ensuite le cuivre dans des moules en sable.

Affinage et raffinage du cuivre noir. — Ces dernières opérations s'effectuent au four à réverbère d'une façon identique à celle employée dans la méthode continentale (voir p. 274).

Méthode au convertisseur Bessemer. — Le convertisseur est de même forme que ceux employés pour l'affinage de la fonte, mais, au lieu de tuyères verticales venant déboucher à la base de l'appareil, le vent est envoyé dans la cornue par une couronne creuse pourvue de 18 orifices latéraux venant déboucher à 25 ou 30 centimètres du fond. On évite ainsi l'obstruction des tuyères par le cuivre métallique qui, plus dense que la matte, gagne le fond de la cornue où il tend à se solidifier par suite de la disparition des éléments combustibles (fer, soufre).

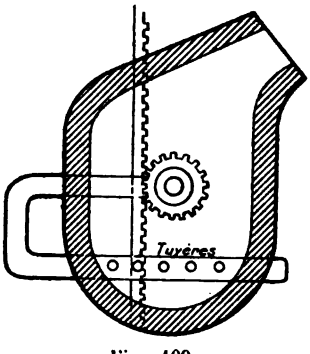


Fig. 109.

Le minerai, débarrassé de sa gangue par fusion dans un demi-haut fourneau est introduit tout fondu dans le convertisseur préalablement porté au rouge. On injecte le vent, la température s'élève rapidement. Tout le soufre est transformé en acide sulfureux, le fer est oxydé et passe dans la scorie, tandis que le cuivre, moins

oxydable, se réunit à la base de la cornue, en même temps que les métaux étrangers (arsenic, antimoine, zinc, plomb) sont volatilisés ou scorifiés. L'opération terminée, on procède à la coulée. Le cuivre obtenu ne renferme pas plus de 1 à 1,5 p. 100 de matières étrangères.

Procédés par voie humide. — Ces procédés ont tous pour but d'amener le cuivre à l'état de dissolution sous forme de chlorure ou de sulfate d'où on le précipite par le fer.

Procédés par sulfatation. — La sulfatation du cuivre est obtenue :

a. — Par grillage du minerai en tas ou, plus généralement, en fours, en vue d'utiliser l'acide sulfureux qui se dégage pour la fabrication de l'acide sulfurique. L'opération est conduite de façon à obtenir la plus forte proportion possible de sulfates. Vers la fin on donne un coup de feu qui décompose le sulfate de fer sans altérer le sulfate de cuivre qui est plus stable.

b.—Par arrosage, avec de l'acide sulfurique dilué, du minerai grillé disposé en tas à l'air. L'oxyde de cuivre et le sulfure de cuivre encore existant se dissolvent, tandis que le peroxyde de fer reste insoluble.

c. — Par attaque du minerai grillé, dans des bassins doublés de plomb, par de l'acide sulfurique concentré. On active la réaction par un courant de vapeur. Comme dans le cas précédent la majeure partie du peroxyde de fer reste insoluble.

d.—Par exposition prolongée du minerai au contact de l'air et de l'eau. C'est ainsi que les eaux qui sortent des anciennes galeries de mines sont plus ou moins chargées de sulfate de cuivre.

Le minerai sulfaté par l'une ou par l'autre des méthodes précédentes est épuisé par l'eau et la liqueur obtenue, chargée de sulfate de cuivre et d'une certaine quantité de sulfate de fer, est envoyée dans des canaux ou des bassins dont le fond est garni de vieille ferraille ou de saumons de fonte sur lesquels le cuivre se dépose. L'eau mère évaporée sert à la fabrication du sulfate de fer et le minerai épuisé est utilisé comme minerai de fer.

Procédés par chloruration. — La chloruration s'effectue :

a. — Par grillage du minerai en présence de sel marin. Le sulfure de cuivre passe à l'état de chlorure de cuivre,

$$2NaCl + 4O + CuS = SO^4Na^2 + CuCl^2$$

et le sulfure de fer est transformé en un mélange d'oxyde et de chlorure.

b. — Par l'action d'une solution de perchlorure de fer (mélange de sel marin et de sulfate de fer) sur le sulfure de cuivre, dans le cas de minerais non grillés, ou sur l'oxyde de cuivre, dans le cas de minerais grillés :

$$Cu\,S + Fe^2\,Cl^6 = Cu\,Cl^2 + 2\,Fe\,Cl^2 + S$$
$$3\,Cu\,O + Fe^2\,Cl^6 = 3\,Cu\,Cl^2 + Fe^2\,O^3$$

L'opération s'effectue dans de grandes cuves en bois sur le fond desquelles est disposée une couche de sable servant de filtre.

Le minerai chloruré par l'une des méthodes précédentes est épuisé par l'eau. La liqueur, chargée de chlorure de cuivre, de chlorure de fer et de sel marin, est précipitée par le fer comme dans le procédé par sulfatation et le résidu insoluble est utilisé comme minerai de fer.

Traitement électrolytique des minerais de cuivre.—Le minerai, après grillage, est fondu pour mattes, puis coulé en plaques en y insérant une lame de cuivre qu'on relie au pôle positif d'une machine magnéto-électrique ; le pôle négatif est formé par une plaque mince de cuivre.

Le liquide électrolytique est préparé en soumettant du minerai grillé à un lessivage avec de l'eau acidulée d'acide sulfurique,

Sous l'influence du courant, le sulfate de cuivre est décomposé et du cuivre se dépose sur les cathodes en même temps que les anodes sont attaquées avec formation de sulfate de cuivre et de sulfate de fer.

Les anodes épuisées sont utilisées pour obtenir du soufre ou de l'acide sulfureux. Lorsque le liquide électrolytique renferme une trop forte proportion de fer, on en précipite le cuivre par des lames de fer et on fait cristalliser le sulfate de fer formé.

Le cuivre obtenu est pur et privé de fer.

Affinage du cuivre par électrolyse. — Le cuivre brut en plaques est plongé dans une solution concentrée de sulfate de cuivre et mis en relation avec le pôle positif d'une dynamo. Le pôle négatif est formé par des lames minces de cuivre sur lesquelles le métal se dépose. Dans certains cas, les métaux précieux qui restent comme résidu compensent les frais de l'opération.

Alliages de cuivre.

Cuivre et aluminium. — Voir *Aluminium.*

Cuivre et argent. — Voir *Argent.*

Cuivre et étain (bronzes). Ces alliages sont jaunes, plus durs et moins malléables que le cuivre. La trempe augmente leur malléabilité. Par fusion, puis refroidissement lent, l'étain se sépare en partie du cuivre. Leur composition varie beaucoup suivant les usages auxquels on les destine.

Le *bronze phosphoré*, formé de cuivre, d'étain et de 0,2 à 0,7 p. 100 de phosphore, est très dur, moins oxydable que le cuivre et difficilement attaquable par les agents chimiques et atmosphériques. Il est employé pour la confection des coussinets de machines. Le *bronze de silicium*, formé de cuivre, d'étain et de silicium, est également très dur, mais surtout bon conducteur de l'électricité et très élastique. Il est employé pour la confection des fils téléphoniques.

Cuivre et zinc (laiton, similor, tombac). Ces alliages sont d'un jaune d'or d'autant plus pâle que la proportion de zinc est plus considérable. Ils sont plus fusibles que le cuivre, très malléables, très ductiles, plus durs et moins altérables aux agents atmosphériques.

Cuivre, zinc et nickel (maillechort, packfong, argentan). Ces alliages sont d'autant plus blancs que la proportion de nickel et de zinc est plus considérable. Ils sont malléables et susceptibles d'un beau poli.

COMBINAISONS DU CUIVRE AVEC LE CHLORE

CHLORURE CUIVREUX — $CuCl^2$

Poudre blanche, fusible au rouge, peu volatile, insoluble dans l'eau, devenant peu à peu violette, puis bleue à la lumière, so-

luble dans l'acide chlorhydrique, dans l'eau salée et dans l'ammoniaque en donnant des liqueurs incolores, bleuissant rapidement à l'air.

On l'obtient par ébullition d'un mélange d'acide chlorhydrique, d'oxyde de cuivre et de cuivre métallique. Quand l'oxyde de cuivre est dissous, on verse le tout dans de l'eau et le chlorure cuivreux se précipite.

CHLORURE CUIVRIQUE — $CuCl^2 + H^2O$

Cristaux verts, déliquescents, solubles dans l'eau et l'alcool, anhydres à 200°. Sa solution aqueuse concentrée est vert émeraude et devient bleue si on l'étend; l'acide chlorhydrique concentré la colore en jaune, l'acide sulfurique en brun.

On l'obtient anhydre par l'action du chlore en excès sur le cuivre légèrement chauffé ; on l'obtient hydraté par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde ou le carbonate de cuivre ou de l'eau régale sur le cuivre métallique.

COMBINAISONS DU CUIVRE AVEC L'OXYGÈNE

OXYDE CUIVREUX — Cu^2O

Il est rouge cochenille, inaltérable à l'air ; il fond au rouge et se dissout dans les fondants en donnant un verre rouge-rubis devenant vert dans la flamme oxydante.

On l'obtient par fusion d'un mélange de 100 parties de sulfate de cuivre et 57 parties de cristaux de soude. Après solidification, on pulvérise la masse qu'on mélange avec 25 parties de limaille de cuivre ; on chauffe au rouge blanc et on épuise le produit pulvérisé par de l'eau (Malaguti).

On le prépare hydraté, sous forme d'une poudre jaune, par réduction du sulfate de cuivre en solution alcaline par le sucre interverti.

OXYDE CUIVRIQUE — CuO

Il est rouge brun ou noir, un peu hygroscopique, fusible au rouge vif en perdant de l'oxygène. Il se dissout dans l'ammoniaque en bleu foncé (*eau céleste*).

On l'obtient par calcination du cuivre à l'air ou par calcination au rouge sombre de l'azotate ou du carbonate de cuivre.

COMBINAISONS DU CUIVRE AVEC LE SOUFRE

SULFURE CUIVREUX — Cu^2S

Il est gris jaunâtre, fusible, oxydable à l'air, difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique.

On l'obtient par fusion d'un mélange de 3 parties de soufre et 8 parties de cuivre en poudre ou par calcination au rouge blanc du sulfate de cuivre.

SULFURE CUIVRIQUE — CuS

Il est noir. La chaleur le transforme en sulfure cuivreux. A l'état humide il est très oxydable à l'air.

On l'obtient par l'action de l'hydrogène sulfuré sur un sel de cuivre ou de l'acide azotique froid sur le sulfure cuivreux.

Sels de Cuivre.

ARSENITE DE CUIVRE

On l'obtient en ajoutant une solution d'un mélange de 1 kilogramme de carbonate de sodium et 325 grammes d'acide arsénieux à une solution de 1 kilogramme de sulfate de cuivre. Le précipité vert est recueilli et séché.

Il est employé, sous le nom de *vert de Scheele*, comme matière colorante. Le *vert de Schweinfurt* s'obtient en faisant bouillir du vert de Scheele avec une solution d'acétate de cuivre ou verdet.

Il est employé comme couleur et pour détruire les termites.

AZOTATE DE CUIVRE — $(AzO^3)^2\ Cu + 3H^2O$

Cristaux déliquescents, très solubles dans l'eau, fusibles à 114°. A 170° il se décompose en acide azotique et azotate basique qu'une température plus élevée transforme en oxyde cuivrique.

On l'obtient par l'action de l'acide azotique sur le cuivre, l'oxyde ou le carbonate de cuivre.

CARBONATES DE CUIVRE

Azurite, cendres bleues $(CO^3 Cu)^2 (Cu H^2 O^2)$.—Cristaux d'un bleu d'azur.

On l'obtient artificiellement par l'action, en tubes scellés, de la craie sur une solution d'azotate de cuivre (Debray).

Malachite $CO^3 Cu, Cu H^2 O^2$. — Cristaux ou masse fibreuse vert émeraude.

On l'obtient sous forme d'une poudre verte, employée en peinture sous le nom de *vert minéral*, par ébullition avec de l'eau du précipité obtenu en mélangeant des solutions froides de carbonate de sodium et de sulfate de cuivre.

Le *vert-de-gris* qui se forme sur le cuivre exposé à l'air présente la composition de la malachite.

SULFATE DE CUIVRE — $SO^4Cu + 5H^2O$.

(*Vitriol bleu.*)

Propriétés. — Cristaux bleus, efflorescents dans l'air sec, solubles dans l'eau (42 p. 100 à + 20, 203 p. 100 à 100°), insolubles dans l'alcool, solubles dans la glycérine (30 p. 100). Chauffé à 230°, il devient anhydre et se transforme en une poudre blanche très avide d'eau qui bleuit en s'hydratant. Au rouge vif il se décompose en sulfure cuivreux, acide sulfureux, anhydride sulfurique et oxygène. Avec les chlorures et azotates alcalins il donne des sels doubles en même temps qu'il se forme des chlorures et azotates de cuivre. Les alcalis précipitent de sa solution des sulfates basiques.

Fabrication. — On l'obtient :

a. — Par grillage au four à réverbère des minerais de cuivre sulfurés (mélange de sulfure de cuivre et de sulfure de fer). Vers la fin, on donne un coup de feu pour décomposer le sulfate de fer; le sulfate de cuivre plus stable reste inaltéré. On reprend par l'eau et fait cristalliser.

b. — On chauffe sur la sole d'un four à réverbère de vieilles plaques de cuivre provenant de doublages de navires. Quand la température a atteint le rouge, on projette à leur surface du soufre. Il se forme du sulfure de cuivre qu'on oxyde et transforme en sulfate en ouvrant les portes du four. On reprend par l'eau et fait cristalliser.

c. — Par décomposition du sulfate d'argent par le cuivre lors de l'affinage des matières d'or et d'argent.

Applications. — Il est employé en teinture, en galvanoplastie, dans la métallurgie de l'argent, le chaulage des blés, et comme antiseptique.

MERCURE — Hg

Etat naturel. — Le seul minerai de mercure est le *cinabre* ou sulfure de mercure, quelquefois mélangé d'un peu de mercure natif.

Propriétés. — Métal liquide, blanc d'argent, très mobile, fusible à — 38°,8, bouillant à 350°. Sa densité = 13,59 ; sa chaleur spécifique = 0,033.

Il est presque inaltérable à l'air à la température ordinaire. A son point d'ébullition, il s'oxyde et se recouvre d'une couche d'oxyde rouge de mercure. L'eau est sans action sur lui. Il se combine directement, à la température ordinaire, avec le chlore, le brome, l'iode, le soufre et, à une température plus élevée, avec le phosphore, l'arsenic, le sélénium. Il s'unit directement à la plupart des métaux pour former des amalgames à l'exception du fer, du nickel, du cobalt, du platine. L'acide nitrique le dissout à froid, l'acide sulfurique ne l'attaque qu'à chaud, l'acide chlorhydrique est sans action sur lui, même à 340°.

Métallurgie du mercure.

La métallurgie du mercure est des plus simples; elle est basée sur la décomposition du sulfure de mercure ou cinabre par gril-

lage à l'air. Le soufre passe à l'état d'acide sulfureux et le mercure distille.

Procédés d'Almaden. — *a.* Le chargement s'effectue en disposant sur la grille en briques qui surmonte le foyer du minerai en gros morceaux puis du minerai menu préalablement mouillé et moulé en briquettes. On chauffe au bois. La majeure partie des produits de la combustion du bois se dégage par la cheminée sans passer par les appareils de condensation et, au bout de dix heures, le grillage s'effectue de lui-même par la combustion du soufre. Les vapeurs se dégagent par une série d'orifices pratiqués à la partie supérieure du four et vont se rendre dans douze séries parallèles d'allonges en terre

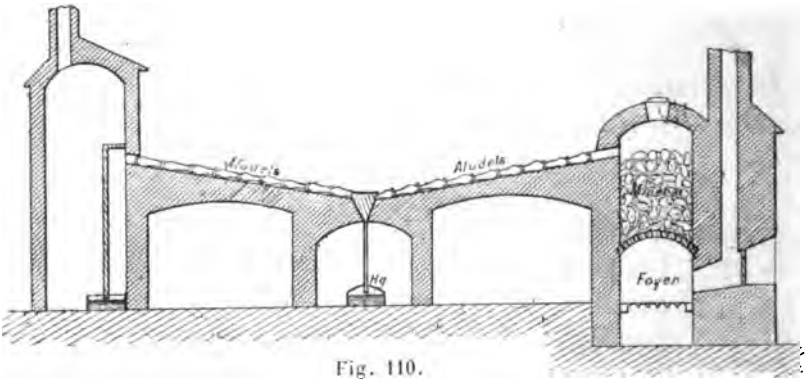


Fig. 110.

ou *aludels*, lutées à l'argile, disposées sur deux plans inclinés et communiquant à leur extrémité avec une chambre surmontée d'une petite cheminée par laquelle l'acide sulfureux se dégage. Un registre, disposé au-dessus de la cheminée, sert à régler le tirage. Le mercure condensé dans les aludels se rend par des tubes dans un récipient en pierre, d'où une conduite souterraine en fer l'amène dans un magasin où sont disposés des bassins en fer destinés à le recevoir.

Le mercure ainsi recueilli est livré au commerce dans des bouteilles en fer, fermées par un bouchon à vis, d'une contenance de 34 kilogr. 500.

b. — Le four est semblable au précédent, mais de plus grandes

dimensions. A sa partie supérieure sont plusieurs canaux par lesquels les vapeurs se dégagent et vont se rendre dans deux

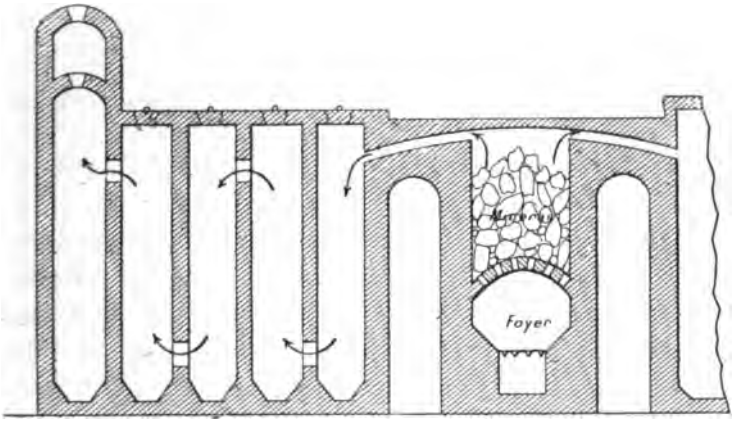


Fig. 111.

systèmes de cinq chambres terminées à leur base par une partie conique dans laquelle le mercure vient se réunir et d'où une canalisation souterraine le conduit dans les bassins de dépôt.

Procédé d'Idria. — Le grillage du mercure s'effectue sur la sole plane d'un four à réverbère. Les vapeurs passent d'abord dans

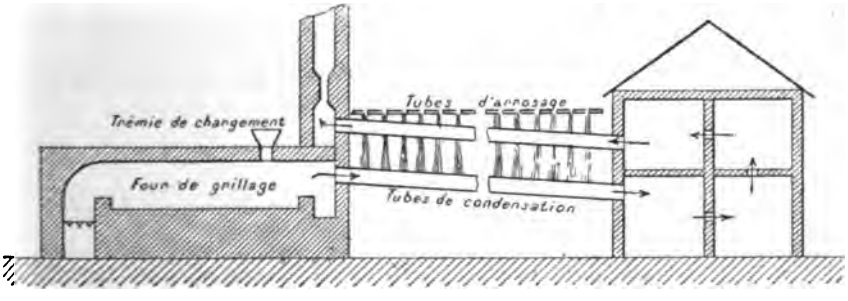


Fig. 112.

une large conduite en fonte refroidie par une pluie d'eau, traversent une série de quatre chambres puis se rendent dans une seconde conduite de fonte établie au-dessus de la première où les dernières portions de mercure se condensent, et enfin dans la cheminée.

Applications. — Le mercure est employé pour l'extraction de

l'or et de l'argent, l'étamage des glaces, la construction des baromètres et des thermomètres, et, en médecine, principalement sous forme d'onguent.

COMBINAISONS DU MERCURE AVEC LE CLHORE, LE BROME, L'IODE

CHLORURE MERCUREUX — Hg^2Cl^2
(*Calomel.*)

Propriétés. — Il est blanc, sublimable vers 450 ou 500° sans fondre ; il est insoluble dans l'eau et l'alcool. Sous l'influence de la lumière ou d'une ébullition prolongée avec l'eau il se décompose partiellement en chlorure mercurique et mercure métallique. L'acide chlorhydrique, les chlorures alcalins et surtout le chlore ou l'eau régale le transforment en chlorure mercurique, les agents réducteurs au contraire lui enlèvent du chlore et donnent du mercure métallique.

Préparation. — On l'obtient :

Par voie sèche, en chauffant, dans des cylindres de terre ou de fonte, un mélange de 4 parties de chlorure mercurique et 3 parties de mercure, le tout additionné d'un peu d'eau

$$HgCl^2 + Hg = Hg^2Cl^2$$

ou en chauffant un mélange de chlorure de sodium, de sulfate ferrique et de mercure :

$$(SO^4)^3Fe^2 + 6NaCl + 2Hg = 3SO^4Na^2 + 2FeCl^3 + Hg^2Cl^2$$

Les vapeurs qui se dégagent vont se rendre dans une chambre en maçonnerie où elles se déposent sous forme d'une poudre impalpable qui constitue le *calomel à la vapeur*. Pour le débarrasser de tout le chlorure mercurique qu'il peut contenir on le soumet à un lavage à l'eau.

On le prépare *par voie humide*, par l'action de l'acide chlorhydrique ou d'un chlorure alcalin sur une solution de nitrate mercureux. Le précipité obtenu est lavé à l'eau et séché.

Applications. — Il est utilisé en médecine comme purgatif ou vermifuge.

CHLORURE MERCURIQUE — $HgCl^2$
(*Sublimé corrosif.*)

Propriétés. — Masse cristalline, blanche, translucide, fusible vers 260° et sublimable, soluble dans l'eau (6,57 p. 100 à + 10° et 54 p. 100 à + 100°), soluble dans l'alcool (40 p. 100 à froid), soluble dans l'éther et dans l'acide chlorhydrique bouillant.

La lumière décompose sa solution aqueuse avec formation de chlorure mercureux. Un grand nombre de corps minéraux ou organiques le réduisent à l'état de chlorure mercureux ou de mercure métallique. Il forme avec divers chlorures métalliques des chlorures doubles, en général plus stables que le chlorure mercurique lui-même. C'est un poison très violent.

Préparation. — On l'obtient par sublimation, dans des matras de verre chauffés au bain de sable, d'un mélange de 5 parties de sulfate mercurique, 5 parties de chlorure de sodium desséché et 1 partie de bioxyde de manganèse destiné à éviter la formation du chlorure mercureux.

$$SO^4Hg + 2NaCl = SO^4Na^2 + HgCl^2$$

L'opération terminée, on brise les matras pour en extraire le sublimé qui s'est déposé sur la panse.

On l'obtient également par l'action directe du chlore sur le mercure chauffé.

Applications. — Il est employé en médecine et pour la conservation des pièces anatomiques.

BROMURE MERCUREUX — Hg^2Br^2

Masse fibreuse, fusible et volatile au rouge, insoluble dans l'eau.

On l'obtient par l'action du mercure sur le bromure mercurique ou du bromure de potassium sur un sel mercureux.

BROMURE MERCURIQUE — $HgBr^2$

Cristaux fusibles à 222° et sublimables, très solubles dans l'eau

bouillante, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et l'éther.

On l'obtient par l'action de l'acide bromhydrique chaud sur l'oxyde de mercure ou du bromure de potassium sur le nitrate mercurique ; on le purifie par cristallisation dans l'alcool.

IODURE MERCUREUX — Hg^2I^2

Poudre vert jaunâtre, presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, peu stable et facilement décomposable en mercure et iodure mercurique.

On l'obtient par l'action directe de l'iode sur le mercure, en présence d'un peu d'alcool, ou d'une solution d'iodure de potassium sur le chlorure mercureux.

IODURE MERCURIQUE — HgI^2

Il se présente sous deux modifications, l'une rouge, l'autre jaune.

L'iodure rouge, chauffé à 254°, fond et passe à l'état d'iodure jaune ; à une température plus élevée, il se volatilise et se sublime en cristaux jaunes.

L'iodure jaune au contraire passe facilement, à la température ordinaire, à l'état d'iodure rouge ; le frottement ou la pression suffisent pour effectuer cette transformation.

L'iodure mercurique est peu soluble dans l'eau (0,66 p. 100 à froid), il se dissout plus facilement dans l'eau additionnée d'acide chlorhydrique ou d'un chlorure ou iodure alcalin ; il est soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther.

On le prépare par l'action de l'iodure de potassium sur une solution de nitrate ou de chlorure mercurique. Il faut éviter l'emploi d'un excès d'iodure de potassium qui redissoudrait l'iodure mercurique formé.

COMBINAISONS DU MERCURE AVEC L'OXYGÈNE

OXYDE MERCUREUX — Hg^2O

Précipité brun-noir, très facilement décomposable en oxyde mercurique et mercure.

On l'obtient par l'action de l'azotate mercureux sur la potasse en excès.

OXYDE MERCURIQUE — HgO

Il se présente sous deux modifications, l'une rouge, lorsqu'il est obtenu par voie sèche, l'autre jaune, lorsqu'il est préparé par voie humide.

Chauffé à 400°, il se décompose en oxygène et mercure. La lumière le noircit par suite d'une décomposition superficielle. C'est un oxydant énergique ; les réducteurs le réduisent à l'état de mercure métallique ou d'oxyde mercureux.

On l'obtient par *voie sèche* en calcinant du mercure à l'air ou, plus facilement, par calcination dans un matras de verre de l'azotate mercurique. On le prépare *par voie humide* en précipitant une solution de nitrate ou de chlorure mercurique par de la potasse en excès.

COMBINAISONS DU MERCURE AVEC LE SOUFRE

SULFURE MERCUREUX — Hg^2S

Poudre noire, peu stable.

On l'obtient par l'action de l'acide sulfhydrique sur une solution d'un sel mercureux à acide organique.

SULFURE MERCURIQUE — HgS

Il se présente sous deux modifications : l'une noire et l'autre rouge.

Le sulfure rouge, chauffé vers 250°, devient noir et reprend

sa couleur rouge par la sublimation. Chauffé à l'air il se décompose en mercure et anhydride sulfureux.

Le sulfure noir s'obtient par l'action d'un sulfure alcalin sur un sel mercurique.

Le sulfure rouge, obtenu par voie sèche, porte le nom de *cinabre*, obtenu par voie humide, celui de *vermillon*.

Cinabre. — 100 parties de mercure sont broyées avec 20 à 30 parties de soufre. L'opération se fait dans des tonneaux tournant autour d'un axe horizontal. La réaction s'effectue peu à peu et l'on obtient un sulfure noir ou *ethiops minéral*, qu'on sublime dans des vases de fonte surmontés d'un chapiteau en terre cuite dans lequel le cinabre se condense en croûte épaisse qu'on détache et pulvérise.

Vermillon. — On l'obtient en agitant dans des bouteilles en grès un mélange de 1 partie de mercure et 1/2 partie de sulfhydrate d'ammonium chargé de soufre en excès ou de polysulfure de potassium exempt d'hyposulfite. On chauffe 3 à 4 jours à 50°. Le vermillon se dépose, on le lave, on l'avive par un lavage à l'acide nitrique, puis on le lave de nouveau à l'eau et on le fait sécher.

Le vermillon est employé comme couleur en peinture.

Sels de mercure.

AZOTATE MERCUREUX — $(AzO^3)^2Hg^2 + 2H^2O$

Cristaux devenant anhydres à l'air, fusibles à 70°, solubles dans une petite quantité d'eau chaude. Un excès d'eau le transforme d'abord en azotate basique jaune insoluble $(AzO^3)^2 Hg^2 (Hg^2 O)$, puis en mercure et azotate mercurique.

On l'obtient par l'action de l'acide azotique ordinaire, étendu de 2 fois son volume d'eau, sur du mercure en excès. On chauffe légèrement, par le refroidissement le nitrate mercureux cristallise.

AZOTATE MERCURIQUE — $(AzO^3)^2Hg$

Cristaux renfermant 1/2 H^2O, déliquescents, solubles dans l'eau.

Un excès d'eau le décompose en donnant naissance à des azotates basiques insolubles.

On l'obtient par l'action de l'acide azotique en excès sur le mercure. Par évaporation, on obtient une liqueur sirupeuse qui, après évaporation lente sous une cloche en présence de chaux, l'abandonne sous forme de cristaux. Les eaux mères renferment un azotate sirupeux incristallisable.

SULFATE MERCUREUX — SO^4Hg^2

Poudre blanche, cristalline, fusible au rouge en se décomposant, peu soluble dans l'eau (0, 2 p. 100 à froid et 0, 33 p. 100 à l'ébullition).

On l'obtient en chauffant doucement un mélange de 2 parties de merure et 1 à 2 parties d'acide sulfurique. Avant que la totalité du mercure ait disparu, on retire le sel formé qu'on lave à l'eau froide. Il est employé pour la fabrication du chlorure mercureux.

SULFATE MERCURIQUE — SO^4Hg

Poudre blanche, cristalline, hygroscopique, décomposable au rouge en mercure, acide sulfureux et oxygène. L'eau le décompose avec formation d'un sulfate basique insoluble.

On l'obtient en chauffant au bain-marie, jusqu'à dessiccation de la masse, un mélange de 1 partie de mercure et 1 partie et demie d'acide sulfurique. Vers la fin de l'opération on ajoute un peu d'acide nitrique afin d'éviter la formation de sulfate mercureux. Il est utilisé pour la fabrication du chlorure mercurique.

MÉTAUX TRIATOMIQUES

OR — Au

Etat naturel. — L'or se rencontre, à l'état natif, sous forme de grains arrondis, de paillettes ou de particules presque invisibles, dans les terrains d'alluvion et les filons quartzeux; il est souvent associé à de l'argent, quelquefois à du palladium ou du tellure.

Certains minerais, tels que les pyrites de fer et de cuivre, la galène, la blende, en renferment quelquefois de petites quantités.

Propriétés. — Métal jaune ; réduit en poudre impalpable il est rouge pourpre ou de nuance violacée ; laminé en feuilles minces il est rouge par réflexion et vert par transmission. Il est très malléable et très ductile, fusible à 1035°. Sa densité varie de 19,25 à 19,36. Sa chaleur spécifique = 0,0324. L'air, l'eau, l'oxygène, l'ozone sont sans action sur lui. Le chlore, le brome l'attaquent à froid ; le phosphore, l'arsenic, l'antimoine à chaud.

Les acides sulfurique, chlorhydrique, nitrique ne l'attaquent pas, mais l'acide chlorhydrique, additionné d'acides oxygénés tels que les acides azotique, chromique, sélénique, etc., capables de lui faire dégager du chlore, le dissout facilement. Les azotates alcalins et les alcalis caustiques en fusion l'attaquent au contact de l'air.

Métallurgie de l'or.

Abatage hydraulique des alluvions aurifères. — Les placers des montagnes, résultant de la destruction des roches ou filons aurifères, sont désagrégés au moyen d'eau provenant de lacs artificiels établis à une hauteur de 40, 50, quelquefois 100 mètres. Cette eau, sous cette pression considérable, est dirigée par une canalisation spéciale contre la base du gisement, le désagrège et le transforme en une boue liquide qu'elle entraîne dans un long fossé ou *sluice*, dont le fond est raboteux et muni de cavités remplies de mercure qui retient l'or entraîné. Toutes les semaines on recueille l'amalgame pour le soumettre à la distillation.

Traitement des quartz et pyrites aurifères. — Les quartz broyés, puis enrichis par lavage et les pyrites, débarrassées de leur soufre par un grillage à mort, sont traités en vue de l'extraction de l'or par l'une ou l'autre des méthodes suivantes :

Procédé par amalgamation. — Le minerai, additionné de mercure dans la proportion de 30 à 40 fois le poids de l'or et de l'ar-

gent qu'il renferme, est introduit dans une auge circulaire dans laquelle tournent deux meules verticales. Après quatre heures de rotation à sec, on ajoute de l'eau de façon à transformer le tout en une boue épaisse et on fait encore tourner les meules pendant sept à huit heures. L'amalgame est alors très divisé dans la masse, mais, par une nouvelle addition d'eau, il se réunit bientôt en globules plus ou moins volumineux. On ouvre alors une porte de dégagement et on fait tomber le tout dans une cuve. L'amalgame vient se réunir à la partie inférieure de la cuve où on le recueille. Quant aux matières boueuses on les envoie dans un grand tonneau appelé *débourbeur* où, agitées avec une grande quantité d'eau, elles abandonnent encore une petite quantité de l'amalgame qu'elles retenaient en suspension. L'amalgame ainsi obtenu est filtré pour le séparer de l'excès de mercure, puis soumis à la distillation dans des appareils identiques à ceux employés pour la distillation des amalgames d'argent (voir p. 225).

Procédé par fonte plombeuse. — Le minerai, additionné de litharge, est passé au four à manche et le plomb d'œuvre obtenu est soumis à la coupellation.

Procédé par voie humide. — Le minerai, humecté d'eau, est introduit dans des tonneaux recouverts intérieurement d'un enduit d'asphalte et traité par le chlore gazeux qui transforme l'or en chlorure d'or. On reprend par l'eau et la liqueur obtenue est précipitée par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure d'or est recueilli, lavé, séché et soumis à la calcination.

Traitement des tellurures aurifères. — Le minerai est chauffé dans une chaudière en fonte avec de l'acide sulfurique concentré qui dissout le tellure. Le résidu, additionné de plomb, est passé au four à manche et fournit un plomb d'œuvre qu'on coupelle. Quant à la liqueur obtenue lors du traitement par l'acide sulfurique, on l'additionne d'acide chlorhydrique et on en précipite le tellure par le zinc.

Affinage de l'or. — L'affinage a pour but la séparation de l'or contenu dans ses alliages, tels que monnaies ou alliages aurifères

du commerce ou de l'or impur, généralement argentifère, directement extrait de ses minerais.

Procédé par cémentation. — On introduit dans un creuset l'alliage d'or et un mélange de 1 partie de sel marin, 1 partie de sulfate de fer et 4 parties de poudre de briques. On chauffe au rouge ; du chlore se dégage par suite de la réaction du sulfate de fer sur le sel marin et l'argent passe à l'état de chlorure d'argent qui est absorbé par la poudre de briques. On reprend ensuite le produit par de l'eau qui laisse l'or insoluble.

Procédé par l'acide sulfurique. — L'alliage granulé est traité dans une chaudière en fonte par deux fois son poids d'acide sulfurique (D = 1,84). Le cuivre et l'argent se dissolvent. On décante le liquide chaud et l'or reste comme résidu mélangé d'un peu de sulfure de cuivre, de sulfure de plomb et d'oxyde de fer ; on le purifie en le faisant bouillir avec de l'acide nitrique, puis on le fond en présence de salpêtre. Quant à la liqueur sulfurique, on l'additionne d'eau, on précipite l'argent par le cuivre et la solution, soumise à l'évaporation, fournit des cristaux de sulfate de cuivre.

Procédé par le chlore. — On traite l'alliage fondu par le chlore gazeux, tous les métaux sont transformés en chlorures à l'exception de l'or qui reste comme résidu, son chlorure étant décomposé à cette haute température.

Procédé par inquartation.— On traite l'alliage, qui doit renfermer au moins 3 parties d'argent pour 1 partie d'or, par de l'acide nitrique. L'or reste insoluble, on le lave puis on le fond en présence de salpêtre et de borax.

Procédé au sulfure d'antimoine. — L'alliage est fondu avec 2 fois son poids de sulfure d'antimoine, puis coulé dans une lingotière. Après son refroidissement le lingot présente deux couches: Une couche inférieure formée d'un alliage d'or et d'antimoine, et une couche supérieure formée de sulfure d'antimoine, de cuivre et d'argent. On purifie l'or en le chauffant dans un four, l'antimoine s'oxyde et se volatilise ; on achève sa purification en le faisant fondre en présence de salpêtre, de borax et de verre pilé.

Alliages d'or.

Alliages d'or et d'argent. — Ils sont plus durs, plus sonores et plus fusibles que l'or. Leur densité est à peu près la moyenne de celle des deux métaux qui les constituent. Ils sont très employés en orfèvrerie sous les noms d'*or jaune,* d'*or vert,* d'*électrum*, etc.

Alliages d'or et de cuivre. — Ces alliages sont plus durs et plus fusibles que l'or. Leur densité est plus faible que la moyenne de la densité des deux métaux employés. Ils sont très usités pour la confection des monnaies et des bijoux. En France le titre des alliages d'or et de cuivre est de :

900 millièmes pour les monnaies avec une tolérance de 2 millièmes.

920 millièmes pour les bijoux au premier titre.

840 pour les bijoux au deuxième titre.

750 pour les bijoux au troisième titre.

583 pour les bijoux au quatrième titre avec une tolérance de 3 millièmes.

Amalgame d'or. — On l'obtient en versant du mercure sur des ames d'or chauffées au rouge dans un creuset. On brasse le mélange avec une tige de fer, puis on le verse dans l'eau où il prend l'état pâteux. On le sépare de l'excès de mercure en le comprimant dans une peau de chamois. Il est employé pour la dorure dite au mercure.

Chauffé au rouge, il laisse un résidu d'or pur employé en peinture sous le nom d'*or en écailles.*

CHLORURE D'OR — $AuCl^3$

Propriétés. — Masse rouge-brun, déliquescente, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, altérable à la lumière. Un peu au-dessus de 100° il se décompose en laissant un résidu d'or spongieux. Les agents réducteurs, beaucoup de métalloïdes, la plupart des métaux, ainsi qu'un grand nombre de matières organiques, surtout en

présence d'alcalis, le réduisent à l'état métallique. Il s'unit facilement aux chlorures métalliques avec lesquels il forme des chlorures doubles ou *chloraurates*.

Préparation. — On l'obtient par dissolution de l'or dans l'eau régale; on chasse l'excès d'acide par évaporation à sec à 100° au bain-marie.

Applications. — Le chlorure d'or est employé en photographie, en galvanoplastie, dans la dorure au trempé, la fabrication du pourpre de Cassius et la préparation de l'or pulvérulent employé pour la décoration de la porcelaine et qu'on obtient par réduction d'une solution de chlorure d'or par de l'acide oxalique ou un mélange de glucose, d'alcool et d'aldéhyde en présence d'un alcali.

VANADIUM — Va

Etat naturel. — Le vanadium se rencontre en petite quantité dans un grand nombre de minerais de fer. Un de ses minerais les plus importants est un grès cuprifère du Cheshire.

Propriétés.— Poudre cristalline, blanc grisâtre, infusible et fixe au rouge. Sa densité = 5, 5 à + 15°. Il est inaltérable à l'air à 100° et dans l'eau bouillante. Chauffé dans l'oxygène, il brûle et se transforme en anhydride vanadique. L'acide chlorhydrique est sans action sur lui; l'acide sulfurique chaud et l'acide nitrique le dissolvent. Les alcalis en fusion le transforment en vanadates.

Préparation. — On l'obtient par réduction au rouge du dichloure de vanadium par l'hydrogène absolument sec.

COMBINAISONS DU VANADIUM AVEC L'OXYGÈNE

ANHYDRIDE VANADIQUE — Va^2O^5

Masse rouge jaunâtre, très peu soluble dans l'eau, fusible au rouge et cristallisable par le refroidissement. Le charbon ou l'hydrogène au rouge le réduisent à l'état d'oxyde Va^2O^3.

On l'obtient par calcination à l'air du vanadate d'ammonium.

ACIDES VANADIQUES

Le plus important est l'acide *métavanadique* VaO^3H. Il est en paillettes jaune d'or.

Il se dissout dans les acides forts avec lesquels il forme des *sels vanadiques* dont les solutions sont jaunes ou rouges et se décolorent par l'action de la chaleur. Les agents réducteurs les transforment en sels hypovanadiques de couleur bleue. Il s'unit aux bases pour former des sels ou *vanadates*.

On le prépare en général avec les scories du minerai de fer oolithique de Mazenag (Saône-et-Loire). On les réduit en poudre, puis on les fait digérer avec de l'acide chlorhydrique concentré et on étend la liqueur avec de l'eau de façon à l'amener à 15° Baumé. On neutralise la solution avec des scories en poudre et on y ajoute une solution concentrée d'acétate d'ammonium. On obtient ainsi un précipité formé d'hydrate ferrique, d'alumine et de phosphate hypovanadique. On le grille pour suroxyder le vanadium, on reprend le produit grillé par de l'eau ammoniacale, on fait bouillir la liqueur jaune jusqu'à décoloration et on précipite l'acide vanadique à l'état de métavanadate d'ammonium par addition de sel ammoniac en excès (Witz et Osmon).

Vanadates métalliques.

Les vanadates alcalins sont incolores, solubles dans l'eau, les acides les colorent en jaune; les autres vanadates sont insolubles. Les agents réducteurs les colorent en bleu. En présence des sels d'aniline, ils sont ramenés à l'état de sels de tétroxyde Va^2O^4, avec formation de noir d'aniline. Par addition à la liqueur de chlorate de potassium on peut ainsi transformer de grandes quantités de chlorhydrate d'aniline en noir d'aniline, le chlorate ramenant constamment le sel de tétroxyde à l'état d'acide vanadique qui agit sur l'aniline comme oxydant.

VANADATE D'AMMONIUM — $VaO^3(AzH^4)$

Poudre cristalline, incolore, un peu soluble dans l'eau ; l'eau bouillante lui enlevant de l'ammoniaque le colore en jaune.

C'est à l'état de vanadate d'ammonium qu'on extrait en général le vanadium de ses minerais (voir page 297).

Il est employé dans l'impression sur tissus en noir d'aniline.

VANADATE DE POTASSIUM — VaO^3K

Cristaux incolores, devenant rougeâtres à 100° et rouge brique vers 200°, fusibles au rouge.

On l'obtient par évaporation d'une solution d'acide vanadique dans la potasse.

VANADATE DE SODIUM — VaO^3Na

On le prépare comme le vanadate de potassium.

MÉTAUX TÉTRATOMIQUES

ALUMINIUM — Al

État naturel. — L'aluminium est très répandu dans la nature. Il entre dans la composition d'un très grand nombre de roches, particulièrement des granites. A l'état de silicate il constitue les argiles.

Propriétés. — Métal blanc, très malléable et très ductile, fusible à 700°. Sa densité = 2,5. Sa chaleur spécifique = 0,218. Il est inaltérable dans l'air sec ou humide ; fondu il ne s'oxyde pas à l'air et ne se combine directement qu'au chlore, au brome, à l'iode, au silicium et au bore.

Les acides sulfurique et nitrique sont sans action sur lui à froid et ne l'attaquent que difficilement à l'ébullition. L'acide chlorhydrique le dissout facilement. Les acides organiques n'exercent sur lui qu'une action à peine sensible. Les solutions alcalines

le dissolvent avec dégagement d'hydrogène et formation d'aluminates solubles, mais, au rouge, il résiste à l'action des hydrates alcalins ou du nitrate de potassium en fusion.

Fabrication. — *Procédé Sainte Claire Deville.* — Il est basé sur la réduction du fluorure double d'aluminium et de sodium par le sodium. L'opération se fait dans un four à réverbère. Le four

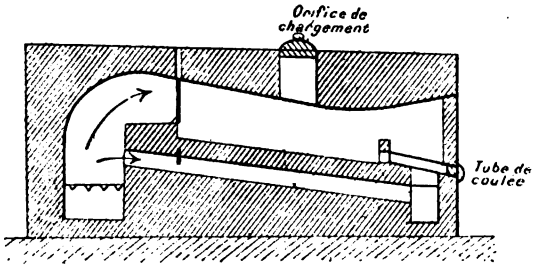


Fig. 113.

étant porté au rouge, on fait passer la flamme par un carneau disposé au-dessous de la sole sur laquelle on fait tomber un mélange de 100 kilogrammes de chlorure double d'aluminium et de sodium, 35 kilogrammes de sodium métallique et 45 kilogrammes de cryolithe (fluorure double d'aluminium et de sodium). La masse entre rapidement en fusion, on la brasse avec un ringard en fer et l'aluminium fondu coule avec la scorie sur la sole inclinée du four et vient se rendre dans une rigole en fonte d'où on le reçoit dans une poche en fonte pour le couler dans les moules.

Procédé Cowles. — Ce procédé a surtout pour but la fabrication du bronze d'aluminium. Il est basé sur la décomposition, sous l'influence de la haute température produite par l'arc électrique, de l'alumine en présence de charbon et de cuivre ; l'oxygène se porte sur le charbon pour former de l'oxyde de carbone et l'aluminium s'allie au cuivre pour former du bronze d'aluminium.

Le four, construit en matériaux réfractaires, est revêtu intérieurement d'une couche d'un mélange de chaux et de charbon. Deux électrodes en charbon de 7 centimètres de section et 60 centimètres de longueur traversent la paroi du four et plongent en

partie dans le mélange à décomposer formé d'alumine (corindon), de charbon et de fragments de cuivre. Le tout est recouvert d'une couche de charbon de bois. Les deux électrodes sont reliées à une dynamo, actionnée par une machine de 125 chevaux, pouvant fournir 1,600 ampères. Au commencement, l'ampère-mètre,

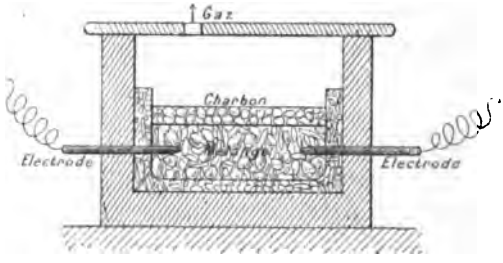


Fig. 114.

placé dans le circuit, indique 200 ampères, mais, dès que la décomposition est commencée, ce dont on est averti par l'apparition de flammes jaunâtres dues à la combustion de l'oxyde de carbone, l'aiguille de l'ampère-mètre atteint 1,000, puis 1,500 ampères. La décomposition de l'alumine est alors dans son plein et, au bout d'une heure, l'opération est terminée.

Applications. — L'aluminium est surtout employé sous forme d'alliage avec le cuivre.

Le *bronze d'aluminium*, renfermant 10 p. 100 d'aluminium et 90 p. 100 de cuivre, est de couleur jaune d'or. Sa densité = 7,7 ; il peut être forgé et peut remplacer le bronze ordinaire dans la plupart de ses applications.

Les alliages à 15 ou 35 p. 100 d'aluminium sont blancs, présentent une résistance égale à celle de l'acier et pourraient être utilisés pour la fabrication des cuirasses de navires, des chaudières à vapeur, des canons, etc. Les bronzes d'aluminium sont obtenus par le procédé électrique de Cowles ou par réduction de l'alumine en présence du cuivre. On les prépare encore en chauffant au rouge un mélange de ferro-silicium et de fluorure d'aluminium, du fluorure de silicium se dégage et l'on obtient un alliage de fer et d'aluminium que l'on fait refondre avec du cuivre. Le cuivre s'empare de l'aluminium et met en liberté le fer qu'on sépare

ensuite facilement après refroidissement de la masse. (Procédé Niewerth.)

COMBINAISONS DE L'ALUMINIUM AVEC LE CHLORE

CHLORURE D'ALUMINIUM — Al^2Cl^6

Propriétés. — Masse cristalline, incolore, fusible, déliquescente, soluble dans l'eau et l'alcool. Sa solution aqueuse l'abandonne par évaporation sous forme de cristaux renfermant $12H^2O$ que la chaleur décompose en alumine et acide chlorhydrique.

Préparation.—On fait avec de l'huile un mélange pâteux de 100 parties d'alumine calcinée, 40 parties de charbon de bois qu'on calcine dans un creuset à l'abri de l'air, puis qu'on soumet, dans une cornue de grès, à l'action d'un courant de chlore. Le chlorure d'aluminium se sublime et est recueilli dans un récipient.

On l'obtient en solution à 20° B., par l'action du chlorure de calcium sur le sulfate d'alumine.

Applications. —Le chlorure d'aluminium est employé en chimie organique comme agent de synthèse d'un grand nombre de composés (Friedel et Crafts). A l'état de dissolution, on s'en sert pour l'épaillage chimique de la laine, par la propriété qu'il possède de se décomposer à 100° avec production de gaz acide chlorhydrique qui détruit toutes les matières d'origine végétale avec lesquelles la laine était mélangée (Joly).

CHLORURE DOUBLE D'ALUMINIUM ET DE SODIUM — $Al^2Cl^6, (NaCl)^2$

Propriétés.— Masse jaunâtre, fusible vers 200°, volatile au rouge, moins déliquescente que le chlorure d'aluminium. L'eau le décompose en chlorure d'aluminium et chlorure de sodium.

Fabrication. — On malaxe, en présence d'un peu d'eau, un mélange d'alumine, de charbon de bois pulvérisé et de sel marin.

On moule ce mélange en briquettes qu'on fait sécher à l'étuve, puis on le soumet à l'action du chlore dans des cornues verticales en terre chauffées au rouge vif. Le chlorure double vient se subli-

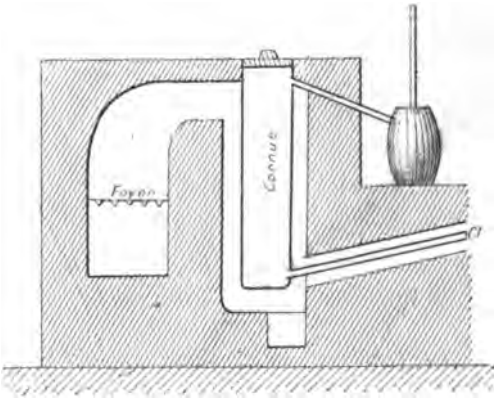


Fig. 115.

mer dans un récipient en terre muni d'un tube de dégagement pour les gaz. Après l'opération, il ne reste pas de résidu dans la cornue qui se trouve ainsi prête à recevoir une nouvelle charge.

Applications. — Il est employé pour la fabrication de l'aluminium.

COMBINAISON DE L'ALUMINIUM AVEC L'OXYGÈNE

OXYDE D'ALUMINIUM OU ALUMINE — Al^2O^3

Etat naturel. — L'alumine se rencontre dans la nature :

Hydratée, elle forme la *gibbsite* $Al^2O^3 + 3H^2O$, la *bauxite* $Al^2O^3 + 2H^2O$, le *diaspore* $Al^2O^6 + H^2O$.

Anhydre, elle constitue le *corindon*, le *rubis*, le *topaze*, le *saphir*, l'*émeri* (mélange d'alumine cristallisée et d'oxyde de fer).

Propriétés. — *L'alumine hydratée* est blanche, gélatineuse; elle devient translucide par dessiccation. Elle est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans les acides. Elle forme avec les alcalis, l'eau de chaux, l'eau de baryte, des aluminates solubles. Elle

s'unit facilement aux matières colorantes pour former des laques insolubles diversement colorées.

Dissoute dans du chlorure d'aluminium et soumise à la dialyse, elle donne de l'alumine colloïdale, soluble dans l'eau. Cette solution est neutre, elle est peu stable et se gélatinise au bout de quelques jours ou immédiatement sous l'influence de traces d'un acide, d'un alcali ou d'un sel.

L'alumine anhydre est blanche, insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans les acides et les alcalis. Elle s'unit aux alcalis en fusion pour former des aluminates solubles. Cristallisée, c'est le plus dur de tous les corps, après le diamant et le bore.

Préparation. — L'alumine hydratée s'obtient par l'action de l'ammoniaque ou du carbonate d'ammoniaque sur une solution d'un sel d'aluminium ou en faisant passer un courant d'acide carbonique dans une solution froide d'aluminate de sodium.

On l'obtient anhydre par calcination de ses hydrates ou de l'alun ammoniacal.

MM. Fremy et Verneuil ont obtenu des cristaux de rubis en faisant réagir au rouge du fluorure de baryum sur de l'alumine additionnée d'une trace de bichromate de potassium.

Aluminates.

Les aluminates alcalins, de calcium et de baryum sont seuls solubles dans l'eau, les autres sont insolubles.

ALUMINATE DE SODIUM — $(Al^2O^3)^2\ (Na^2O)^3$

Masse blanche, incristallisable, très soluble dans l'eau. L'acide carbonique précipite de l'alumine en gelée de sa solution aqueuse.

On l'obtient par calcination au rouge d'un mélange de bauxite (alumine hydratée naturelle) et de carbonate de sodium. On reprend par l'eau et fait évaporer.

On l'emploie en teinture comme mordant, pour la préparation de laques colorées et pour l'encollage du papier.

Sels d'aluminium.

SULFATE D'ALUMINIUM — $(SO^4)^3Al^2$

Propriétés. — Masse blanche opaque, très soluble dans l'eau, difficilement cristallisable, très peu soluble dans l'alcool. Chauffé au rouge, il laisse un résidu d'alumine.

Fabrication. — Le sulfate d'aluminium s'obtient :

a. — *Par l'action directe de l'acide sulfurique sur le kaolin (silicate d'alumine) ou la bauxite (alumine hydratée).* — Le kaolin, finement pulvérisé, est soumis à la calcination dans un four à réverbère, dans le but de rendre difficilement attaquable par les acides le fer qu'il renferme, puis est traité dans un bassin en plomb par de l'acide sulfurique à 52° B. La bauxite, sans calcination préalable, est traitée directement par l'acide. On ajoute de l'eau et on porte le tout à l'ébullition par un courant de vapeur. La liqueur claire, marquant 20 à 25° B., est soutirée, soumise à l'évaporation dans une chaudière en plomb, puis coulée dans des moules en plomb où elle se solidifie.

Le sulfate d'aluminium ainsi obtenu renferme toujours du fer dont on peut le débarrasser, avant son évaporation, par addition à sa solution soit de cyanoferrure de potassium, soit de bioxyde de plomb qui précipite le fer à l'état de plombate de fer ; on peut régénérer le bioxyde de plomb en le traitant par un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique qui dissout le fer.

b. — *Au moyen de l'aluminate de sodium.* — Les minerais employés sont la bauxite ou la cryolithe (fluorure double d'aluminium et de sodium).

La bauxite, mélangée à du sel de soude, est soumise à la calcination dans un four à réverbère. On reprend par l'eau qui dissout l'aluminate de sodium qu'on décompose ensuite par un courant d'acide carbonique provenant, soit de la réaction précédente, soit d'un four à chaux.

Dans le cas de la cryolithe, on la calcine dans un four à réverbère avec de la craie. Il se forme de l'aluminate de sodium, du

fluorure de calcium insoluble et de l'acide carbonique. On reprend par l'eau qui dissout l'aluminate de sodium qu'on décompose par l'acide carbonique dégagé pendant la réaction précédente.

L'alumine obtenue par l'une ou l'autre de ces méthodes est pure ; on la dissout dans l'acide sulfurique et la liqueur, soumise à l'évaporation, fournit un sulfate d'aluminium exempt de fer.

Applications. — Le sulfate d'aluminium est employé pour l'encollage du papier, la préparation des cuirs, l'épuration des eaux d'égout, la fabrication du chlorhydrate d'alumine destiné à l'épaillage chimique et, comme mordant, en teinture et en impression ; pour ce dernier usage il doit être complètement exempt de fer.

SULFATE DOUBLE D'ALUMINIUM ET DE POTASSIUM

(*Alun de potasse*) $(SO^4)^3Al^2, SO^4K^2 + 24\,H^2O$

Propriétés. — Sel dimorphe; on l'obtient en cristaux octaédriques par refroidissement de sa solution bouillante et en cristaux cubiques par refroidissement de sa solution préalablement additionnée de carbonate de sodium jusqu'à formation d'un précipité permanent d'alumine. Il est soluble dans l'eau (9,5 p. 100 à + 10°, 3 57 p. 100 à 100°). Il fond à 92°; chauffé jusqu'au rouge, il perd peu à peu ses 24 molécules d'eau en se boursouflant ; au rouge vif il se décompose en dégageant de l'acide sulfureux et de l'oxygène et laisse un résidu d'alumine et de sulfate de potassium.

Fabrication. — *Au moyen de l'alunite ou pierre d'alun.* — L'alunite (combinaison naturelle d'alun anhydre et d'alumine hydratée) est soumise à la calcination dans un four à réverbère jusqu'à apparition de vapeurs blanches d'acide sulfurique. On l'abandonne ensuite quelques mois à l'air en l'humectant d'eau. Lorsque la masse est complètement délitée, on la soumet à un lessivage à l'eau, l'alun se dissout et la liqueur, soumise à l'évaporation dans des chaudières en plomb, fournit des cristaux *cubiques* d'alun, colorés en rose par du sesquioxyde de fer insoluble.

Au moyen des schistes alumineux. — Les schistes, toujours plus ou moins chargés de pyrite de fer et de matières bitumineuses, sont abandonnés en tas au contact de l'air. Le sulfure de fer, en présence de l'air et de l'eau, s'oxyde et se transforme en sulfate de fer et acide sulfurique qui, réagissant sur le silicate d'alumine des schistes, le transforme en sulfate d'alumine. La chaleur dégagée par la réaction détermine bientôt la combustion de la matière bitumineuse qu'on entretient en ménageant de petites ouvertures à la base des tas ou par addition d'un peu de combustible. La combustion terminée, la masse est soumise à un lessivage méthodique dans des cuves en bois et la liqueur, marquant 20° B., contenant un mélange de sulfate d'aluminium et de sulfate ferreux, est évaporée dans des bassins en plomb jusqu'à 40° B., puis envoyée dans de grandes cuves en maçonnerie où le sulfate ferreux cristallise. L'eau mère est décantée et additionnée d'une solution concentrée de chlorure ou de sulfate de potassium. De l'alun peu soluble se dépose sous forme d'une poudre cristalline qu'on débarrasse du sulfate de fer qu'elle peut renfermer par des lavages avec des solutions saturées d'alun provenant d'opérations précédentes et de moins en moins chargées de fer. On redissout ensuite le sel dans de l'eau et la solution, marquant 53° B., est amenée dans de grands cristallisoirs en bois de chêne, en forme de cône tronqué, où, par le refroidissement, l'alun se dépose sous forme de cristaux volumineux octaédriques.

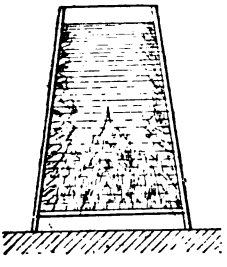


Fig. 116.

Au moyen des argiles. — L'argile plus ou moins ferrugineuse est soumise, comme dans le cas de la fabrication du sulfate d'aluminium, d'abord à une calcination puis à un traitement par l'acide sulfurique à 52° B. L'oxyde de fer, fortement calciné, étant difficilement attaquable par les acides, reste à l'état insoluble ; on ajoute de l'eau et la liqueur claire, additionnée de chlorure ou de sulfate de potassium, fournit un précipité d'alun qu'on débarrasse du sulfate de fer qu'il renferme par les mêmes méthodes que précédemment et qu'on soumet ensuite à la cristallisation.

Applications. — L'alun est employé pour la préparation des cuirs et, en teinture, pour la préparation des mordants d'alumine. Il n'est utilisé que par le sulfate d'aluminium qu'il renferme.

SULFATE DOUBLE D'ALUMINIUM ET D'AMMONIUM

(*Alun ammoniacal*) $(SO^4)^3 Al^2, SO^4 (AzH^4)^2 + 24 H^2O$

Propriétés. — Il a la même forme cristalline et possède les mêmes propriétés que l'alun de potasse. Chauffé, il fond, se boursoufle et, par calcination, il laisse un résidu d'alumine pure.

Fabrication. — On l'obtient, comme l'alun de potasse, en remplaçant, dans sa préparation, le sulfate ou le chlorure de potassium par du sulfate d'ammonium.

SULFATE DOUBLE D'ALUMINIUM ET DE SODIUM

(*Alun de soude*) $(SO^4)^3 Al^2, SO^4Na^2 + 24 H^2O$

Propriétés. — Cristaux efflorescents, très solubles dans l'eau (110 p. 100 à + 16°).

Préparation. — On l'obtient par évaporation d'un mélange, en proportions convenables, de sulfate d'aluminium et de sulfate de sodium. Il n'est pas préparé industriellement à cause de sa grande solubilité dans l'eau qui rend difficile sa séparation d'avec le sulfate de fer.

SILICATES D'ALUMINE

Silicates d'alumine anhydres. — On les rencontre dans la nature à l'état cristallisé (*disthène*, *andalousite*, *silimannite*) ou en combinaison avec de la potasse, de la soude, de la chaux (*feldspaths*).

Silicates d'alumine hydratés. — Ils proviennent de la décomposition des feldspaths (*granits*, *porphyres*) qui, par l'action de l'eau et de l'acide carbonique, ont perdu de l'alcali en donnant naissance à des silicates d'alumine hydratés, ou *argiles*.

Les *argiles* se présentent sous forme de masses blanches, grisâtres, jaunes, rougeâtres ou noirâtres à cassure terreuse, formant

avec l'eau une pâte onctueuse qui durcit et éprouve un retrait considérable par sa dessiccation à l'air. Au rouge la masse acquiert une dureté considérable et son retrait augmente avec la température. Les argiles résistent à l'action des plus hautes températures, mais deviennent fusibles par la présence des alcalis, de la chaux, ou de l'oxyde de fer.

Les argiles sont en général inattaquables par les acides, mais, à chaud, l'acide sulfurique les décompose en donnant naissance à du sulfate d'aluminium.

Applications.— Les argiles sont employées pour la fabrication des briques et de diverses matières réfractaires.

Le *kaolin*, qui est une argile très pure, est employé dans la fabrication de la porcelaine.

Les *ocres* sont des argiles renfermant une forte proportion d'oxyde de fer.

La *figuline* ou *terre glaise* est une variété d'argile contenant 5 à 6 p. 100 de carbonate ou de silicate de calcium.

Les *marnes* sont des mélanges en proportions variables d'argile et de calcaire.

PRODUITS CÉRAMIQUES

Les produits céramiques peuvent être divisés en trois classes : les *poteries à pâte tendre*, poreuse, fusible ; les *poteries à pâte dure opaque*, infusible ; les *poteries à pâte dure translucide*, ramollisable par la chaleur.

La base de toutes les pâtes céramiques est l'argile à laquelle on ajoute une certaine quantité d'une substance *dégraissante* ou *antiplastique*, qui a pour but d'éviter le retrait considérable qu'éprouve l'argile pure lorsqu'on la calcine.

Les poteries à pâte tendre, restant poreuses après leur cuisson, doivent, lorsqu'elles sont destinées aux usages domestiques, être revêtues d'un vernis, glaçure ou couverte, destiné à les rendre imperméables et, par son opacité, à dissimuler plus ou moins complètement leur nuance brunâtre résultant de l'emploi d'une argile impure. Les poteries à pâte dure, dont la pâte s'est ramollie pendant la cuisson, sont compactes et imperméables et la glaçure

qu'elles reçoivent n'a d'autre but que de leur donner un aspect poli et luisant.

Poteries à pâte tendre.

Briques. — Les briques, destinées aux constructions de bâtiments, sont fabriquées avec de l'argile impure ou *terre glaise*, contenant de 8 à 10 p. 100 de calcaire, à laquelle on ajoute souvent du sable ou des escarbilles. Les briques réfractaires sont fabriquées avec de l'argile plastique additionnée de 2 à 3 p. 100 d'une matière dégraissante obtenue au moyen de débris de briques cuites pulvérisées.

Le pétrissage de la pâte se fait dans un cylindre vertical en bois ou *malaxeur* muni d'un agitateur central. La pâte est déversée par la partie supérieure et, après avoir été malaxée, s'échappe par un orifice placé à la partie inférieure.

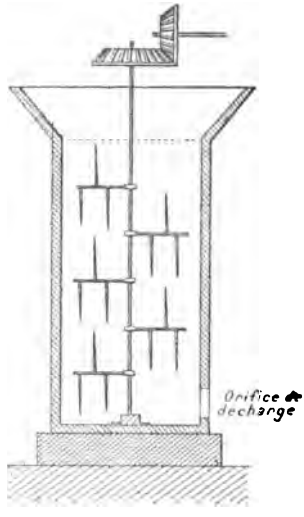


Fig. 117.

Le moulage s'effectue quelquefois à la main en comprimant la pâte dans un moule en bois saupoudré de sable ; mais, dans toutes les grandes usines, on se sert de machines qui, tantôt, après avoir moulé la pâte en une nappe d'épaisseur convenable, la découpent à la façon d'un emporte-pièce, tantôt la refoulent à travers une sorte de filière qui la transforme en parallélipipèdes allongés qu'un système de fils ou de couteaux découpe ensuite en fragments de la longueur d'une brique.

Les briques sont ensuite séchées à l'air sous des hangars, puis soumises à la cuisson, soit en tas, soit dans un four spécial. La cuisson en tas se fait en superposant des couches alternatives de briques et de combustible ; on allume le tas par sa partie inférieure et la chaleur se propage peu à peu jusqu'à la partie supérieure. La cuisson en fours se fait dans des fours, construits avec des briques cuites, recouverts d'une voûte percée de nombreux orifices par lesquels se dégagent les produits de la combustion.

Les briques pour construction d'aqueducs, sont cuites à une température plus élevée que les briques ordinaires, dans le but de vitrifier leur surface et de les rendre moins perméables à l'eau.

Tuiles, *carreaux*, *tuyaux*, etc. — Leur procédé de fabrication est le même que celui des briques, mais la pâte est préparée avec plus de soin et la température de cuisson est plus élevée.

Pour rendre les tuiles et les carreaux imperméables, on les recouvre d'un vernis qu'on obtient en plongeant les pièces, avant leur cuisson, dans de l'eau tenant en suspension de la poudre de sulfure de plomb (alquifoux).

Pots à fleurs, *jarres*, etc. — La pâte employée est formée d'un mélange d'argile plastique, de sable et de marne. Le façonnage se fait, soit à la main, soit au tour et, après leur dessiccation, les pièces sont disposées les unes dans les autres de façon à occuper le moins de place possible et soumises à la cuisson dans un four.

Poterie vernissée. — Cette classe comprend les ustensiles de ménage les plus variés.

La pâte est colorée et formée d'un mélange d'argile figuline, de marne argileuse et de sable. Les matériaux, préalablement broyés sous des meules, sont mêlés dans un malaxeur avec de l'eau et la bouillie claire obtenue est envoyée dans des fosses. Lorsque le dépôt a acquis une consistance suffisante, on le raffermit par une exposition à l'air et on en forme des pains ou *ballons* destinés au façonnage. Le façonnage se fait à la main sur le tour (fig. 118). L'ouvrier, après avoir déposé sur la tête du tour une balle de pâte d'un volume un peu supérieur à celui de la pièce qu'il veut obtenir, imprime au volant, à l'aide du pied, un mouvement de rotation et, avec ses doigts imprégnés de *barbottine* ou pâte en bouillie, il donne à la pâte la forme voulue. Les pièces à rapporter, telles que les anses, sont moulées à part puis rajustées sur

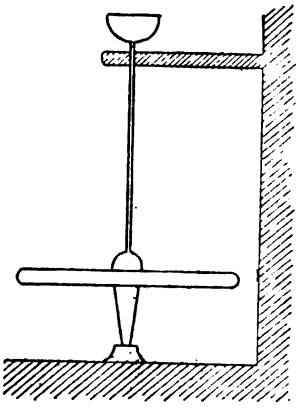


Fig. 118.

la pièce avec de la barbottine. Les pièces une fois terminées sont séchées dans des chambres chauffées par la chaleur perdue des fours, puis soumises à une première cuisson ou *dégourdies* dans l'étage supérieur du four de cuisson. Après leur refroidissement, on les recouvre d'un vernis alumino-plombeux en les plongeant dans de l'eau tenant en suspension un mélange, finement broyé, d'argile plastique, de sable et de minium, puis on les soumet à une deuxième cuisson à une température plus élevée que dans le cas précédent. Sous l'influence de la chaleur, il se forme un verre à base d'alumine et de plomb qui communique à la poterie une nuance jaune; pour obtenir des couvertes brunes ou vertes on ajoute au minium une certaine quantité de peroxyde de manganèse ou d'oxyde de cuivre.

Poterie ou faïence émaillée. — Elle se distingue surtout de la poterie vernissée par son vernis qui est opaque. La composition et la préparation de la pâte sont les mêmes, mais le façonnage est fait avec plus de soin. Après avoir donné à la pâte, sur le tour, la forme voulue, on la *tournasse*, c'est-à-dire qu'à l'aide d'instruments tranchants en fer ou en cuivre, on perfectionne ses contours.

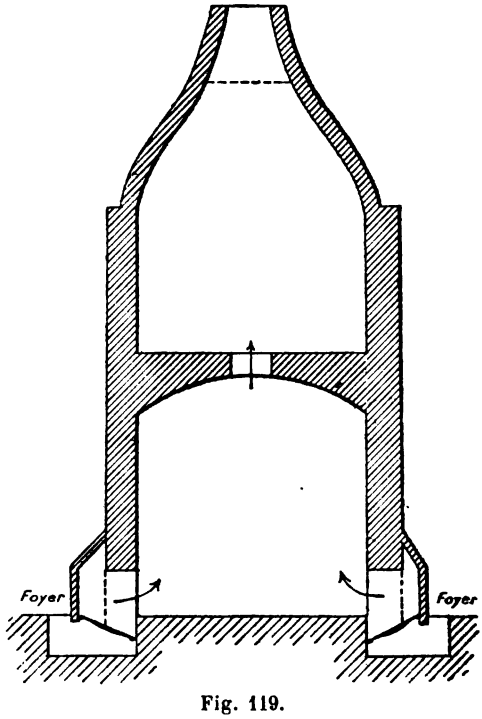


Fig. 119.

La cuisson se fait dans des fours à deux étages ou *laboratoires*. Dans le laboratoire supérieur, où la température est la moins élevée, on place les pièces non émaillées, dans le laboratoire inférieur on effectue la cuisson des pièces vernissées.

L'enfournement se fait d'après trois méthodes. Pour les pièces non vernissées l'enfournement se fait assez souvent *en charge*, c'est-à-dire que les pièces sont mises les unes sur les autres sur la sole du laboratoire. La deuxième méthode est l'*encastage en échappade* qui se fait en divisant l'intérieur des fours en plusieurs étages par des plaques de terre cuite supportées par des colonnettes. Les pièces sont disposées une à une sur ces tablettes et mises ainsi à l'abri des déformations qu'elles peuvent éprouver lorsqu'elles sont entassées les unes sur les autres. Enfin la troisième méthode, employée pour les poteries de valeur, est l'*encastage en cazette* qui consiste à enfermer les pièces dans des sortes de boîtes closes en terre cuite ou *cazettes*, où elles se trouvent garanties de l'action directe de la flamme, de la fumée et des cendres.

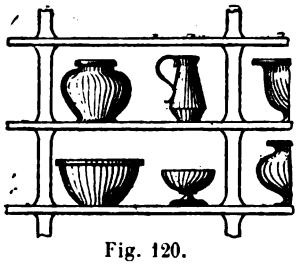


Fig. 120.

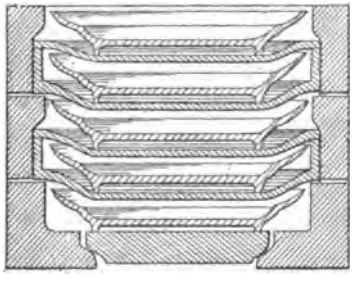


Fig. 121.

La glaçure employée pour les faïences émaillées est formée, en grande partie, d'un mélange de *calcine* (mélange d'oxyde de plomb et d'oxyde d'étain obtenu par calcination à l'air d'un alliage de ces deux métaux) et de sable, auquel on ajoute une petite quantité de minium, de sel marin et de sel de soude. Sous l'influence de la chaleur ce mélange fond et se transforme en un émail blanc et opaque. Les émaux colorés s'obtiennent par addition à l'émail blanc d'une petite quantité d'un oxyde métallique.

Poteries à pâte dure opaque.

Faïence anglaise. — La pâte est formée d'un mélange d'argile plastique et de silex; lorsque la pâte contient de la chaux, elle porte le nom de *terre de pipe*. Les silex les plus estimés sont les silex noirs; par calcination ils deviennent blancs. Au sortir du

four on les étonne en les jetant dans l'eau, puis on les broie en poudre fine pour les mélanger à l'argile.

Après cuisson, la pâte étant très perméable doit toujours être recouverte d'un vernis. Ce vernis a pour base un mélange de sable et de minium, auquel on ajoute du sel de soude et du borax. Pour masquer la couleur jaunâtre de la pâte cuite ou *biscuit*, la glaçure est souvent additionnée d'une petite quantité d'oxyde de cobalt dont le ton bleu atténue la teinte jaunâtre sous-jacente.

Grès cérames. — Ils servent à la confection de touries à acides, cruches, jarres, etc... Ils se distinguent de la faïence anglaise en ce qu'ils sont semi-vitrifiés et imperméables et, de la porcelaine, en ce qu'il ne sont pas translucides. Leur pâte est formée d'un mélange d'argile plastique et de sable quartzeux ou de débris de grès ayant subi la cuisson. Le façonnage se fait au tour. Les pièces sont ensuite séchées à l'air puis soumises à la cuisson dans un long four dont la sole est inclinée vers le foyer. C'est sur cette

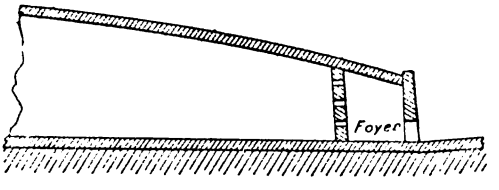


Fig. 122.

sole que sont disposées les pièces à cuire. Vers la fin, on pousse le feu pour obtenir à la surface des objets une couche vitrifiée dont on facilite du reste la formation en projetant dans le foyer du sel marin dont les vapeurs, en se décomposant sous l'influence de la vapeur d'eau, donnent de l'acide chlorhydrique et de la soude qui s'unit à la silice pour former une glaçure à base de soude et d'alumine.

Poteries à pâte dure translucide.

Porcelaine dure. — C'est le plus beau de tous les produits céramiques. La porcelaine dure est caractérisée par sa pâte dure, fine, translucide et sa glaçure également très dure et transparente.

Sa pâte est formée d'un mélange de kaolin et de feldspath avec ou sans addition de craie, de gypse ou de quartz.

Les matières dégraissantes, après avoir subi un premier broyage, sont mêlées au kaolin et broyées de nouveau à l'état humide. La bouillie obtenue est passée à travers un tamis, puis envoyée dans des cuves où on l'abandonne au repos ; l'eau claire est décantée et la pâte est passée au filtre-presse, puis envoyée dans les *fosses à pourrir* où on la maintient humide en l'arrosant avec du purin.

La fermentation ne tarde pas à envahir toute la masse; le sulfate de calcium est réduit et transformé en sulfure de calcium qui, sous l'influence de l'acide carbonique de l'air, laisse dégager de l'hydrogène sulfuré. Ce gaz, en traversant toute la masse de pâte, y produit un mouvement non interrompu qui équivaut à un malaxage des plus énergiques. La pâte, en même temps, prend une teinte noire due à du sulfure de fer, mais, peu à peu, cette coloration disparaît, le sulfure de fer se transformant en sulfate de fer qui se trouve plus tard éliminé par les eaux de lavage. Ce résultat obtenu, la pâte est soumise à un pétrissage et un battage énergique, puis portée à l'atelier de façonnage.

Le façonnage se fait, soit au tour, soit par moulage. Le façonnage au tour est toujours suivi du tournassage qui permet d'obtenir des formes plus régulières. Mais ce procédé n'est applicable qu'aux pièces dont la forme est engendrée par un cercle, pour toutes les autres, il faut avoir recours au moulage.

Le moulage se fait, soit à la *croûte*, soit par *coulage*.

Le moulage à la croûte consiste à appliquer à la surface d'un moule en plâtre une feuille plate de pâte qu'au moyen de la main ou d'une éponge mouillée on fait adhérer à sa surface.

Le moulage par coulage s'effectue en versant de la pâte liquide ou barbottine dans un moule creux en plâtre qui en absorbe l'eau et détermine la formation d'une couche de pâte à sa surface. On décante alors l'excès de liquide qu'on remplace par une nouvelle quantité de barbottine et ainsi de suite jusqu'à ce que la couche de pâte soit suffisamment épaisse. Les pièces une fois façonnées, sont séchées lentement à l'air, puis soumises à une première cuisson dans le laboratoire supérieur du four à cuire. Après leur refroidissement, on procède à leur vernissage en les immergeant

dans une bouillie claire formée d'un mélange de quartz, de kaolin et de chaux. Cette couverte doit être composée de telle sorte que son point de fusion corresponde sensiblement à la température à laquelle la porcelaine commence à se vitrifier ; il est également nécessaire que le coefficient de dilatation de cette couverte soit le même que celui de la pâte, autrement, par le refroidissement, elle se fendillerait et produirait l'accident connu sous le nom de *tressaillage*.

L'enfournement pour la cuisson se fait en cazettes et on apprécie la marche de l'opération au moyen de petites pièces de porcelaine vernissée ou *montres*, qu'on peut retirer de temps à autre des cazettes par de petites ouvertures dites *ouvertures de montres*.

On réalise souvent à la surface de la porcelaine des décorations très variées par l'emploi d'oxydes métalliques colorants additionnés d'un fondant à base de minium, de silice et de borax. Les couleurs ainsi obtenues, après avoir été fondues, sont broyées très finement et appliquées, soit sur le dégourdi, soit sur la glaçure. L'application se fait au pinceau ou par des procédés analogues à ceux de la chromolithographie. Suivant la composition de la couleur, la cuisson s'effectue, soit dans le four ordinaire, soit dans un four spécial ou moufle dont la température est moins élevée.

Les métaux, or, platine, argent, sont appliqués à la surface de la porcelaine à l'état de poudre impalpable, soit en suspension dans de l'eau gommée si la couverte est facilement fusible, soit additionnée d'un fondant dans le cas de porcelaine dure. Après la cuisson, le dépôt métallique est généralement mat, on lui donne du brillant en le frottant avec un brunissoir.

Porcelaine tendre. — Elle se distingue de la porcelaine dure par sa pâte plus facilement fusible et sa couverte qui est moins dure.

Les matières employées pour sa fabrication sont le kaolin, le phosphate de calcium (cendres d'os ou phosphates naturels) et le silex. La couverte est à base de plomb. Le façonnage et la cuisson de la porcelaine tendre se font comme ceux de la porcelaine dure.

OUTREMER

État naturel. — L'outremer se rencontre dans la nature sous forme d'une pierre bleue (*lapis-lazuli* ou *lazulite*) renfermant de la silice, de l'alumine, de la soude, du soufre, mais dont la constitution chimique n'a pas été établie.

Propriétés. — Poudre bleue, inaltérable à la lumière et aux émanations sulfureuses.

Les alcalis sont sans action sur lui ; les acides étendus le détruisent. Au rouge vif il se décompose et fond en un verre incolore.

Fabrication. — On l'obtient l'outremer artificiel par calcination d'un mélange intime de kaolin, de carbonate de sodium, de charbon et de soufre. Les proportions employées sont très variables. On peut encore remplacer, en tout ou en partie, le carbonate de sodium et le soufre par du sulfate de sodium ou du sulfure de sodium obtenu par calcination préalable d'un mélange de sulfate de sodium et de charbon.

L'opération se fait dans des creusets en terre. Après calcination, la masse, qui est vert bleuâtre, est broyée à l'eau et soumise à un lavage complet. L'outremer ainsi obtenu est vert, on le transforme en outremer bleu par une calcination à l'air avec ou sans addition de soufre. En remplaçant la soude par de la potasse dans la fabrication de l'outremer on n'obtient qu'un produit incolore.

Applications. — L'outremer est employé comme matière colorante, dans l'impression des tissus, l'azurage du papier, du linge et pour la peinture d'art.

CHROME

Etat naturel. — Son principal minerai est le chromate de fer FeO, Cr^2O^3 ou *fer chromé*.

Propriétés. — Métal d'un blanc gris, très difficilement fusible,

peu altérable à l'air. Sa densité = 6,8 à 7,3. Il est inattaquable par les acides et s'unit à la plupart des métalloïdes.

Préparation. — On l'obtient :

a. — Par réduction du chlorure de chrome (Wœhler) ou du chlorure double de chrome et de potassium (Zettnow) par le zinc. Après fusion, on reprend le culot par de l'acide nitrique qui laisse le chrome cristallisé.

b. — Par réduction du chromate de plomb dans un creuset brasqué (Debray). Le culot de plomb obtenu, traité par de l'acide nitrique, abandonne des cristaux de chrome.

Applications. — Le chrome est employé dans la fabrication de l'acier chromé sous forme d'alliage avec le fer ou *ferrochrome*, qu'on obtient par fusion, à haute température, d'un mélange de fer chromé avec 6 à 8 p. 100 de charbon de bois pulvérisé et d'un fondant (spath-fluor, chaux ou carbonate alcalin).

COMBINAISONS DU CHROME AVEC LE CHLORE

CHLORURE CHROMEUX — $CrCl^2$

Cristaux blancs, solubles dans l'eau en donnant une liqueur bleue qui, à l'air, verdit en se transformant en un oxychlorure.

Il possède des propriétés reductrices énergiques.

On l'obtient par réduction du chlorure chromique par le chlorure d'ammonium au rouge.

CHLORURE CHROMIQUE — Cr^2Cl^6

Lames minces, couleur fleur de pêcher, insolubles dans l'eau, mais s'y dissolvant facilement en présence d'une très petite quantité de chlorure chromeux.

On l'obtient par l'action d'un courant de chlore sec sur un mélange intime de charbon pulvérisé et de sesquioxyde de chrome. Ce mélange, agglutiné avec un peu d'huile, est d'abord calciné à l'abri de l'air, puis introduit dans une cornue en grès tubulée

chauffée au rouge et traversée par un courant de chlore. Le chlorure chromique vient se sublimer dans une allonge en verre.

On l'obtient hydraté par dissolution de l'hydrate chromique dans de l'acide chlorhydrique. La liqueur obtenue est verte ou violette suivant l'hydrate employé.

COMBINAISONS DU CHROME AVEC L'OXYGÈNE

SESQUIOXYDE DE CHROME ANHYDRE — Cr^2O^3

Propriétés.—Il est vert foncé, insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis ; celui obtenu par calcination ménagée de ses hydrates est soluble dans les acides, mais, par calcination à une plus haute température, il devient tout à coup incandescent par perte de chaleur latente et est alors insoluble.

Préparation. — On l'obtient :

a. — Par calcination d'un mélange de 5 parties de bichromate de potassium et 1 partie de soufre (Lassaigne).

$$Cr^2O^7K^2 + S = Cr^2O^3 + SO^4K^2$$

On reprend par l'eau qui dissout le sulfate de potassium.

b. — Par calcination du chromate d'ammonium ou d'un mélange intime de 3 parties de chromate neutre de potassium et 2 parties de sel ammoniac, on reprend par l'eau qui dissout le chlorure de potassium.

Applications. — Il est employé dans la peinture sur porcelaine et dans les fabriques d'indiennes.

SESQUIOXYDE DE CHROME HYDRATÉ

Il se présente sous deux variétés.

Un hydrate bleu verdâtre, soluble dans un excès de potasse ou de soude, insoluble dans l'ammoniaque qu'on obtient par précipitation d'un sel vert de chrome par l'ammoniaque.

Un hydrate bleu-violet soluble dans l'ammoniaque et l'acide acétique, mais que l'eau bouillante, ou un contact prolongé avec de l'eau froide, ou la dessiccation à l'air rendent insoluble. On l'obtient par précipitation d'un sel violet de chrome par un léger excès d'ammoniaque. (Fremy.)

Vert émeraude ou vert Guignet ($Cr^2O^3 + 2H^2O$). — Cette variété de sesquioxyde de chrome hydraté s'obtient en chauffant vers 400°, dans des moufles en briques réfractaires, un mélange de 1 partie de bichromate de potassium ou de sodium et 3 parties d'acide borique ; la masse se boursoufle, il se forme un borate double de chrome et de potassium qui, repris par l'eau bouillante, se décompose en hydrate de chrome insoluble et borate de sodium qui rentre dans la fabrication.

Il est employé, sous forme de pâte à 67 p. 100, dans l'indiennerie, la fabrication des papiers peints et en peinture, soit seul, soit mélangé à d'autres couleurs.

ANHYDRIDE CHROMIQUE — CrO^3

Propriétés. — Cristaux rouges, hygroscopiques, fusibles à 170-172°, solubles dans l'eau (62,2 p. 100 à + 20°), solubles dans l'acide acétique et l'acide sulfurique concentré, très peu solubles dans l'acide de composition SO^4H^2, H^2O.

Préparation. — On l'obtient par addition à une solution saturée de bichromate de potassium d'une fois et demie son volume d'acide sulfurique concentré. Le liquide s'échauffe et, par le refroidissement, l'acide chromique cristallise. On le sèche sur des plaques de porcelaine poreuse. Quant aux eaux mères, elles peuvent être utilisées pour la fabrication d'un jaune de chrome par addition d'un sel de plomb qui détermine la formation d'un précipité de sulfate et de chromate de plomb.

L'anhydride chromique ainsi préparé renferme des proportions très notables (10 à 15 p. 100) d'acide sulfurique. Pour le purifier on le fait fondre dans une capsule de platine, l'acide sulfurique surnage, on le décante et on coule l'anhydride chromique fondu sur une plaque de porcelaine. (Moissan.)

Chromates.

Chromates neutres — $CrO^2 = (OM')^2$

Bichromates $\begin{matrix} CrO^2 - OM' \\ \diagup\!\!\diagdown\ O \\ CrO^2 - OM' \end{matrix}$

Les chromates neutres sont jaunes, insolubles dans l'eau à l'exception des chromates alcalins.

Les bichromates sont rouges et solubles dans l'eau.

La chaleur les décompose, à l'exception des chromates alcalins, avec formation de sesquioxyde de chrome.

Les réducteurs les transforment en sesquioxyde de chrome.

Traités par l'acide chlorhydrique à l'ébullition, ils donnent du chlore.

CHROMATE D'AMMONIUM

Le bichromate d'ammonium $Cr^2O^7(AzH^4)^2$, est en cristaux rouges, très solubles dans l'eau. Chauffé au rouge il se transforme directement en sesquioxyde de chrome d'un beau vert.

On l'obtient en partageant une solution d'acide chromique en deux parties égales, saturant l'une par de l'ammoniaque et ajoutant l'autre.

CHROMATE DE BARYUM — CrO^4Ba

Poudre jaune pâle, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide nitrique. On l'obtient en précipitant une solution de chlorure de baryum par une solution de bichromate de potassium saturée par des cristaux de soude.

Il est employé en peinture.

CHROMATE NEUTRE DE PLOMB — CrO^4Pb

(Jaune de chrome)

Poudre jaune, insoluble dans l'eau, peu soluble dans les acides, soluble dans la potasse. Par calcination, il se décompose en oxygène et chromate basique.

On l'obtient en précipitant par du chromate de sodium ou du bichromate de potassium saturé par des cristaux de soude une

solution de nitrate de plomb. On recueille le précipité, on le lave et on le fait sécher.

Les *jaunes de chrome* du commerce renferment en général du sulfate de plomb et sont préparés en délayant du sulfate de plomb dans du bichromate de potassium, il se forme, par une double décomposition, une certaine quantité de chromate de plomb qui colore le reste du sulfate de plomb en jaune.

Le *jaune de Cologne* est obtenu en faisant digérer du sulfate de calcium précipité, avec du nitrate de plomb ; il se forme du sulfate de plomb qui reste intimement mélangé au sulfate de calcium en excès qu'on traite ensuite par une solution de chromate de potassium

Le *jaune jonquille* est préparé par l'action d'une solution de chromate ou de bichromate de potassium sur du carbonate de plomb précipité.

Le *chromate de plomb basique* de couleur rouge cinabre ou *rouge turc*, s'obtient en faisant bouillir du chromate neutre de plomb avec du lait de chaux ou de la lessive de soude faible, ou encore par ébullition d'une solution de chromate neutre de sodium ou de potassium avec de la céruse.

Les jaunes de chrome sont employés dans la peinture, l'indiennerie et la fabrication des papiers peints.

CHROMATE NEUTRE DE POTASSIUM — $CrO^2(OK)^2$

Cristaux jaunes, inaltérables à l'air, solubles dans l'eau (63 p. 100 à + 20°, 79 p. 100 à 100°), insolubles dans l'alcool. On l'obtient par calcination sur la sole d'un four à réverbère à flamme oxydante, d'un mélange intime, finement broyé, de 200 parties de fer chromé, 310 parties de chaux vive et 100 parties de carbonate de potassium qu'on incorpore dans le mélange sous forme de solution saturée. Sous l'influence de la chaleur, en présence de l'air, l'oxyde de chrome se transforme en acide chromique qui, avec le carbonate de potassium forme du chromate de potassium. Au bout de trois heures la masse devenue pâteuse est extraite du four et soumise à un lessivage méthodique. Les lessives obtenues sont évaporées jusqu'à 36° B., puis introduites dans des bassins dou-

blés de plomb où le chromate de potassium cristallise. Ce sel est surtout employé pour la fabrication du bichromate de potassium.

BICHROMATE DE POTASSIUM — $Cr^2O^5(OK)^2$

Cristaux rouge-orange, solubles dans l'eau (10 p. 100 à + 20°), insolubles dans l'alcool.

On l'obtient par addition de 6 p. 100 d'acide sulfurique à 66° B. aux lessives de chromate neutre de potassium obtenues comme précédemment et amenées, par évaporation, à 36° B. Par le refroidissement le bichromate cristallise.

Il est employé dans la teinture en noir de la laine, la teinture en jaune, la fabrication des jaunes de chrome et comme agent d'oxydation.

CHROMATE NEUTRE DE SODIUM — $CrO^2(ONa)^2$

Cristaux jaunes, déliquescents. Sa solution concentrée, soumise à l'ébullition, se décompose avec formation d'oxyde de chrome.

On l'obtient par calcination, pendant huit heures, dans un four à réverbère à flamme oxydante, d'un mélange de trois parties de fer chromé, une partie de sel de soude et une partie de craie. La masse est reprise par l'eau et la liqueur, évaporée à 52° B., fournit des aiguilles jaunes de chromate neutre hydraté qu'on essore et fait sécher à l'étuve à 30°.

BICHROMATE DE SODIUM — $Cr^2O^5(ONa)^2$

Cristaux rouges, déliquescents, très solubles dans l'eau.

On l'obtient par addition d'une quantité suffisante d'acide sulfurique à une solution à 40° B. de chromate neutre. Par refroidissement jusqu'à + 1°, la presque totalité de sulfate de sodium se dépose et la liqueur surnageante, évaporée à sec puis pulvérisée, est formée d'un mélange de chromate neutre et de bichromate de sodium.

Il remplace aujourd'hui le bichromate de potassium dans la plupart de ses applications.

CHROMATE DE ZINC

Le chromate neutre de zinc est brun, incristallisable, mais il

existe des chromates basiques de couleur jaune, employés en peinture sous le nom de *jaunes de zinc*.

On les obtient par addition d'une solution de sulfate de zinc, dont tout l'acide en excès a été saturé par des cristaux de soude, à une solution de chromate neutre de sodium ou de potassium. La liqueur surnageante, colorée en jaune, est évaporée et, par addition de carbonate de sodium, elle fournit une nouvelle quantité de chromate de zinc identique au précédent.

Sels de chrome.

Les sels de sesquioxyde de chrome sont violets ou verts. Les sels violets sont facilement cristallisables. Les sels verts sont incristallisables; leurs solutions deviennent violettes à la longue et plus rapidement en présence d'un peu d'acide nitrique.

Les sels verts s'obtiennent toujours à l'ébullition et les sels violets lorsqu'on opère à la température ordinaire.

SULFATE DE CHROME

Sel violet $(SO^4)^3 Cr^2 + 15H^2 O$. — Cristaux d'un rouge violacé, très solubles dans l'eau (120 p. 100 à froid), insolubles dans l'alcool. On l'obtient par addition d'acide sulfurique à une solution d'hydrate de chrome dans l'acide nitrique étendu.

Sel vert. — Masse amorphe, verte, incristallisable, très soluble dans l'eau et l'alcool. Il se forme par l'action de la chaleur sur le sulfate violet.

SULFATE DOUBLE DE CHROME ET DE POTASSIUM

(*Alun de chrome*) $(SO^4)^3Cr^2 + SO^4K^2 + 24H^2O$

Propriétés. — Cristaux volumineux, pourpre foncé, solubles dans l'eau. Sa solution est violacée; vers 75°, elle devient verte.

Préparation. — On l'obtient en ajoutant 250 grammes d'acide sulfurique à 150 grammes de bichromate de potassium dissous dans un litre d'eau. Après complet refroidissement, on verse peu

à peu dans le mélange 60 grammes d'esprit de bois qu'on peut remplacer par de l'acide oxalique ou de la mélasse. Au bout de vingt-quatre heures, on obtient une abondante cristallisation d'alun. Si, pendant l'opération, la température s'est élevée, la cristallisation de l'alun est très difficile et ne s'effectue qu'après plusieurs jours.

Applications. — Il est employé en teinture pour la préparation des mordants de chrome.

MANGANÈSE — Mn

Propriétés. — Métal gris blanc, brillant, dur, cassant, moins fusible que le fer. Sa densité = 7,2. Sa chaleur spécifique = 0,1217. Il s'oxyde rapidement dans l'air humide et décompose l'eau à froid. Les acides chlorhydrique et sulfurique étendus le dissolvent avec dégagement d'hydrogène.

Préparation. — On l'obtient, soit par réduction, dans un creuset de chaux à haute température, de l'oxyde rouge de manganèse par le charbon, soit par réduction du fluorure de manganèse par le sodium, ou encore par distillation de son amalgame obtenu par électrolyse d'une solution concentrée de chlorure de manganèse avec une électrode négative en mercure.

Application. — Le manganèse entre dans la composition des fontes manganésifères (spiegel et ferromanganèse) employées dans la métallurgie de l'acier. (Voir p. 337.)

COMBINAISONS DU MANGANÈSE AVEC LE CHLORE

CHLORURE MANGANEUX — $MnCl^2$

Lamelles cristallines, fusibles, sublimables, déliquescentes, solubles dans l'eau et l'alcool. Sa solution aqueuse, par évaporation, l'abandonne sous forme de cristaux renfermant $4H^2O$, fusibles à 88°, anhydres à 100°.

On l'obtient anhydre par l'action du gaz chlorhydrique sec sur l'oxyde rouge ou le carbonate de manganèse ou par calcination d'un mélange de bioxyde de manganèse et de chlorure d'ammonium.

On l'obtient hydraté, en quantités considérables, dans la préparation du chlore, par l'action de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse.

Il est utilisé pour la régénération du bioxyde de manganèse et, en teinture, pour obtenir des nuances brunes.

COMBINAISONS DU MANGANÈSE AVEC L'OXYGÈNE

OXYDE MANGANEUX — MnO

Poudre verte, fusible au rouge blanc en une masse verte indécomposable par la chaleur. Chauffé à l'air, il se transforme en oxyde rouge Mn^3O^4.

On l'obtient par calcination du carbonate, de l'oxalate ou de l'hydrate manganeux ou par l'action de l'hydrogène au rouge sur les oxydes supérieurs de manganèse.

HYDRATE MANGANEUX — $Mn(OH)^2$

Précipité blanc, se transformant rapidement à l'air en hydrate manganique.

On l'obtient par l'action d'un alcali sur une solution d'un sel manganeux.

OXYDE MANGANOSO-MANGANIQUE — Mn^3O^4

(*Oxyde rouge de manganèse.*)

Il est brun noirâtre, cristallisable, sa poudre est rouge-brique. Il est indécomposable par la chaleur. Il se comporte avec les acides comme une combinaison de $Mn^3O^3 + MnO$ ou de $2\,MnO + MnO^2$.

On le rencontre dans la nature (*hausmannite*). Il se forme par calcination à l'air de l'oxyde manganeux ou des oxydes plus oxygénés, ou par calcination à l'air du carbonate manganeux précipité.

OXYDE MANGANIQUE — Mn^2O^3

(*Sesquioxyde de manganèse.*)

Il est noir, décomposable par la chaleur en oxyde rouge et oxygène. Il se comporte avec les acides comme une combinaison de $MnO + MnO^2$.

On le rencontre dans la nature (*braunite*). On l'obtient par l'action de la chaleur sur l'azotate manganeux ou sur le bioxyde de manganèse.

HYDRATE MANGANIQUE — $Mn^2O^2(OH)^2$

Poudre brun foncé. Il se rencontre dans la nature, c'est la *manganite*.

Il se forme par oxydation à l'air de l'hydrate manganeux.

On l'obtient en chauffant du bioxyde de manganèse avec de l'acide sulfurique concentré. Quand le mélange est devenu fluide et a pris une teinte verte, on reprend par l'eau et on sèche le précipité à 100° (Carius).

BIOXYDE OU PEROXYDE DE MANGANÈSE — MnO^2

C'est le principal minerai de manganèse, il est connu sous le nom de *pyrolusite*.

Propriétés. — Il se présente sous forme de masses cristallines radiées à éclat métallique.

Par calcination, il se décompose en oxygène et oxyde rouge.

$$3MnO^2 = Mn^3O^4 + O^2$$

Chauffé avec de l'acide sulfurique, il donne du sulfate manganeux et de l'oxygène.

$$MnO^2 + SO^4H^2 = SO^4Mn + H^2O + O$$

L'acide chlorhydrique le décompose en donnant du chlore et du chlorure manganeux.

$$MnO^2 + 4HCl = MnCl^2 + 2H^2O + 2Cl$$

Calciné à l'abri de l'air avec un alcali caustique il se transforme en acide manganique et hydrate manganique.

$$3\,MnO^2 + 2\,KOH = MnO^4K^2 + Mn^2O^2(OH)^2$$

Au contact de l'air, il ne se forme que de l'acide manganique.

$$MnO^2 + 2\,KOH + O = MnO^4K^2 + H^2O$$

Il paraît posséder des propriétés acides et forme avec les bases des sels ou *manganites* de composition variable, suivant leur mode de préparation.

Applications. — Il est employé pour la fabrication du chlore, de l'oxygène, des divers sels de manganèse, dans les verreries comme oxydant pour décolorer le verre et dans la fabrication des émaux et des verres colorés auxquels il communique une teinte violette.

ANHYDRIDE MANGANIQUE — MnO^3
ET ACIDE MANGANIQUE — $MnO^2(OH)^2$

Ils sont inconnus; on ne connaît que les manganates.

Manganates — $MnO^4(M')^2$

Ils sont verts et fusent sur des charbons incandescents. Les manganates alcalins sont seuls solubles dans l'eau, les autres sont insolubles. Leur solution, d'un beau vert, n'est stable qu'en présence d'un excès d'alcali; les acides la colorent en rouge par suite de la formation d'un permanganate.

L'acide chlorhydrique les décompose avec dégagement de chlore,

$$MnO^4K^2 + 8\,HCl = MnCl^2 + 2\,KCl + 4H^2O + 4\,Cl$$

Vers 450°, en présence de vapeur d'eau, ils se décomposent avec dégagement d'oxygène. (Voir *Fabrication de l'oxygène.*) Tous les réducteurs et un grand nombre de matières organiques les décomposent.

MANGANATE DE BARYUM — MnO^4Ba

Il est vert foncé, insoluble dans l'eau.

On l'obtient par calcination d'un mélange de bioxyde de man-

ganèse et d'azotate de baryum ou par calcination du précipité obtenu par addition d'une solution de permanganate de potassium à une solution de chlorure de baryum.

Il est employé, mélangé à du sulfate de baryum, dans l'impression des tissus, sous le nom de *vert de Cassel.*

MANGANATE DE POTASSIUM — MnO^4K^2

Cristaux verts, inaltérables dans l'air sec, solubles dans l'eau en vert. L'acide carbonique de l'air le décompose en permanganate et bioxyde hydraté.

On l'obtient par calcination d'un mélange d'une partie de bioxyde de manganèse, deux parties de potasse et trois parties de chlorate ou d'azotate de potassium ; on reprend par l'eau, on filtre sur de l'amiante et on fait évaporer la liqueur dans le vide.

MANGANATE DE SODIUM — MnO^4Na^2

Il a les mêmes propriétés et le même mode de préparation que le manganate de potassium.

ANHYDRIDE PERMANGANIQUE — Mn^2O^7

Liquide très instable, détonant vers 60°. Il est soluble dans l'eau et possède des propriétés oxydantes très énergiques.

On l'obtient par distillation, à basse température, d'un mélange de permanganate de potassium et d'acide sulfurique.

ACIDE PERMANGANIQUE — $MnO^3.OH$

Masse cristalline, rouge brun, très soluble dans l'eau. Sa solution possède des propriétés oxydantes très énergiques.

On l'obtient par l'action de l'acide sulfurique ou de l'acide phosphorique sur une solution de permanganate de baryum ; on filtre et fait évaporer à basse température.

Permanganates — $MnO^3.OM'$

Ils sont rouge foncé et fusent sur des charbons incandescents. Ils sont solubles dans l'eau et possèdent des propriétés oxydantes très énergiques.

L'acide chlorhydrique les décompose avec dégagement de chlore.

$$MnO^4K + 8\,HCl = MnCl^2 + KCl + 4\,H^2O + 5\,Cl$$

Par calcination, ils se transforment en manganates et en un mélange de potasse et de bioxyde de manganèse avec dégagement d'oxygène.

PERMANGANATE DE POTASSIUM — MnO^4K

(*Caméléon minéral.*)

Cristaux presque noirs, à reflet métallique, solubles dans l'eau avec une couleur pourpre. Les alcalis caustiques sont sans action sur lui, mais, en présence d'une très petite quantité d'un corps réducteur, sa couleur rouge disparaît et passe au vert par suite de sa transformation en manganate.

On l'obtient par l'action d'un courant d'acide carbonique ou mieux de chlore sur une solution de manganate de potassium jusqu'à ce que la liqueur soit devenue rouge, on filtre sur de l'amiante et on fait cristalliser.

PERMANGANATE DE SODIUM — MnO^4Na

Il est déliquescent. Ses propriétés et son mode de préparation sont les mêmes que celles du permanganate de potassium.

COMBINAISONS DU MANGANÈSE AVEC LE SOUFRE

SULFURE DE MANGANÈSE — MnS

Obtenu par voie sèche, il se présente sous forme d'une masse fondue de couleur gris d'acier, décomposable par les acides. Calciné à l'air, il se transforme en anhydride sulfureux et oxyde rouge de manganèse.

Obtenu par voie humide, il se présente sous forme d'un précipité de couleur chair devenant rapidement brun à l'air, facilement soluble dans les acides avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

On l'obtient par voie sèche, en calcinant un mélange de soufre et de bioxyde de manganèse.

$$MnO^2 + 2\,S = MnS + SO^2$$

On le prépare par voie humide, par l'action d'un sulfure alcalin sur une solution d'un sel manganeux; obtenu avec le sulfure d'ammonium il est rose et devient peu à peu pulvérulent et vert.

BISULFURE DE MANGANÈSE — MnS^2

Poudre rouge brique, inaltérable à l'air.

On l'obtient par l'action d'un polysulfure alcalin sur une solution d'un sel manganeux, à 180° en tubes scellés.

Sels de manganèse.

AZOTATE MANGANEUX — $(AzO^3)^2Mn + 6H^2O$

Cristaux déliquescents, très solubles dans l'eau et l'alcool, fusibles à 28° 5, décomposables à 130°.

On l'obtient par l'action de l'acide azotique sur l'oxyde ou le carbonate manganeux.

On l'utilise comme agent d'oxydation des huiles de lin employées en peinture.

CARBONATE MANGANEUX — CO^3Mn

Poudre blanche, inaltérable à l'air, un peu soluble dans l'eau, surtout en présence d'acide carbonique. Au rouge il se décompose en acide carbonique et oxyde manganeux.

On l'obtient en précipitant un sel manganeux par du carbonate de sodium.

Il se rencontre dans la nature en cristaux roses.

SULFATE MANGANEUX — SO^4Mn

Cristaux roses, renfermant des proportions d'eau variables suivant la température à laquelle s'effectue sa cristallisation. Il est très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, fusible au rouge sans décomposition.

On l'obtient par l'action de l'acide sulfurique sur l'oxyde ou le carbonate manganeux.

FER — Fe

Etat naturel. — Ses principaux minerais sont :

Le *fer oxydulé.*

L'*oxyde de fer magnétique.*

Le *fer oxydé anhydre (fer oligiste, hématite rouge).*

Le *fer oxydé hydraté (hématite brune, fer pisiforme* ou *en grains, fer oolithique).*

Le *fer carbonaté (fer spathique, fer carbonaté des houillères, fer carbonaté oolithique).*

Le *sulfure de fer* ou *pyrite de fer;* ce dernier minerai n'est utilisé pour la fabrication du fer qu'après avoir subi, dans les fabriques d'acide sulfurique, un grillage complet par lequel la presque totalité de son soufre s'est trouvée éliminée à l'état d'acide sulfureux.

Propriétés. — Métal blanc, légèrement bleuâtre, très tenace, malléable, à cassure fibreuse. Avec le temps et sous l'influence de chocs répétés, sa texture devient grenue et cristalline il est alors cassant, mais redevient malléable sous l'influence de la chaleur.

Fondu, sa densité = 7,844.

C'est le plus magnétique de tous les métaux.

Au rouge, il se ramollit et se soude facilement à lui-même. Il fond vers 1500°.

A la température ordinaire, l'air ou l'oxygène secs sont sans action sur lui, mais, dans l'air humide, il s'oxyde avec formation d'hydrate ferrique et d'un peu d'ammoniaque; l'action, lente au début, s'accélère rapidement par l'effet du couple voltaïque constitué par le fer et l'oxyde de fer formé.

Au rouge il brûle dans l'air avec formation d'oxyde $Fe^3 O^4$.

L'eau privée d'air et d'acide carbonique est sans action sur lui, mais, en présence de l'air, il s'oxyde et se transforme en hydrate ferrique, les alcalis le préservent de cette oxydation. Au rouge, il décompose l'eau avec formation d'oxyde magnétique et dégagement d'hydrogène.

Il s'unit directement à chaud à tous les métalloïdes à l'exception de l'hydrogène et de l'azote ; il décompose les acides étendus avec dégagement d'hydrogène.

L'acide azotique agit sur lui d'une façon toute spéciale. Il n'est pas attaqué par l'acide azotique concentré et si l'on vient ensuite à le plonger dans de l'acide plus étendu et capable d'ordinaire de le dissoudre, l'attaque est nulle. Le fer dans ce cas est dit *passif* et cette passivité paraît due à une gaine gazeuse que les chocs ou le frottement du métal contre une baguette de verre suffisent pour faire disparaître.

Métallurgie du fer.

La métallurgie du fer comprend la fabrication de la *fonte* de l'*acier* et du *fer*.

La *fonte* est le produit brut de la réduction des minerais de fer. C'est un fer impur, non malléable, renfermant jusqu'à 8 et 10 p. 100 de corps étrangers (carbone, silicium, soufre, phosphore, manganèse, etc...).

Le *fer* est le métal pur. Il ne renferme que des traces des corps étrangers précédents, il est malléable, mais non susceptible de subir la trempe.

L'*acier* est un produit intermédiaire entre la fonte et le fer, renfermant les mêmes corps étrangers que la fonte, mais en proportion moindre ; il est malléable et susceptible de subir la trempe. Ses propriétés sont très variables suivant que, par sa composition, il se rapproche de la fonte ou du fer.

Les fers et les aciers sont presque universellement obtenus aujourd'hui en employant la fonte comme matière première.

Fabrication de la fonte. — La fonte s'obtient par réduction des minerais de fer dans un four à cuve de grandes dimensions ou *haut fourneau* d'un volume de 200 à 400 mètres cubes.

Ces fours sont revêtus intérieurement d'une chemise en briques réfractaires et, entre elle et la maçonnerie ou *muraillement* du four, est un espace libre rempli de cendres qui isole la chemise du

muraillement et lui permet de se dilater sous l'influence des hautes températures à laquelle elle se trouve portée.

Le minerai à traiter ne subit en général qu'un simple concassage ; seuls les minerais carbonatés et bitumineux sont soumis à une calcination préalable, soit en tas à l'air libre, soit dans des fours analogues aux fours à chaux.

Les combustibles employés dans les hauts fourneaux sont le coke l'anthracite, quelquefois le charbon de bois, plus rarement la houille.

Le tirage du four étant tout à fait insuffisant pour produire la température nécessaire à la fusion de la fonte, on y envoie de l'air ou *vent* au moyen de machines soufflantes mues par une machine à vapeur. Les tubes qui amènent le vent sont en tôle et terminés par un orifice rétréci ou *buse* qui pénètre dans un cône en bronze ou *tuyère*, à double enveloppe et à circulation d'eau. Ces tubes sont encastrés dans la maçonnerie du four.

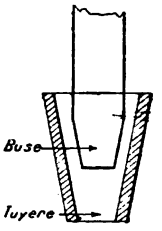


Fig. 123.

Au lieu d'air froid on ne fait plus maintenant usage que d'air chaud pour l'entretien de la combustion dans les hauts fourneaux. On obtient ainsi des températures plus élevées en même temps qu'on réalise une économie considérable sur le combustible. Le chauffage de l'air s'effectue dans une série de carneaux en briques réfractaires, disposés dans un grand cylindre en tôle de 20 mètres de hauteur et chauffés par la combustion des gaz (oxyde de carbone, hydrogène) recueillis au gueulard du haut fourneau. L'air, ainsi porté à une température de 500 à 700°, est ensuite refoulé dans les tuyères sous une pression de 20 à 25 centimètres, au moyen d'une machine soufflante formée d'un grand cylindre en fonte dans lequel se meut un piston et muni de soupapes à clapet convenablement disposées. Afin de maintenir la pression du vent constante, l'air, avant d'arriver aux tuyères, traverse un grand réservoir en tôle où la pression se régularise. Lorsque les machines soufflantes sont situées à une certaine distance du haut fourneau, les tuyaux de conduite du vent peuvent servir de régulateur de pression et permettent d'éviter l'emploi d'un appareil spécial.

Dans le travail des hauts fourneaux la gangue du minerai n'étant pas en général suffisamment fusible, on y ajoute une cer-

taine quantité d'un fondant qui a pour but de transformer cette gangue en un silicate basique ou *laitier* plus facilement fusible et capable de retenir en même temps certains éléments tels que le soufre et le phosphore, dont la présence, en trop forte proportion dans la fonte, pourrait en altérer les propriétés. La gangue étant en général siliceuse, le fondant le plus employé est le carbonate de calcium on *castine;* si la gangue au contraire était calcaire, on ferait usage de matières argileuses ou *erbues*. La nature et les proportions du fondant à employer sont calculées d'avance suivant la composition du minerai et la teneur en cendres du combustible.

Les charges de minerai, de fondant et de combustible se font,

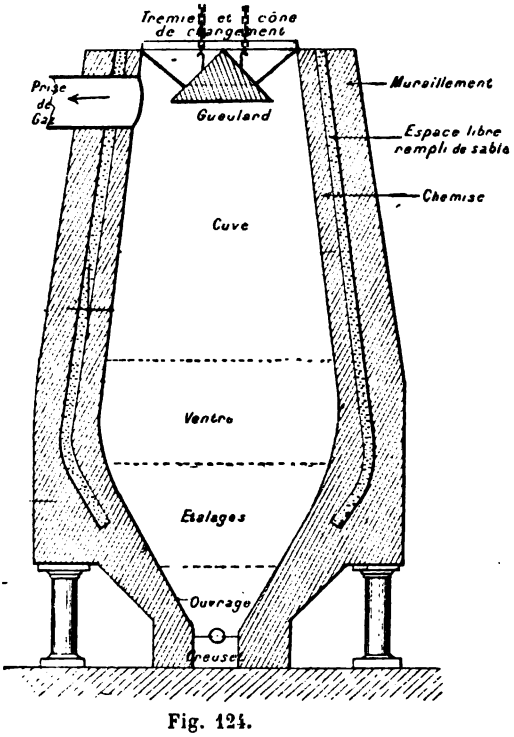


Fig. 124.

à des intervalles de temps réguliers, au moyen de wagonnets que l'on bascule dans le four par le gueulard. Afin de permettre l'utilisation des gaz combustibles qui se dégagent du gueulard, celui-ci est fermé par un cône mobile qui, lorsqu'on l'abaisse, débouche l'orifice de la trémie de chargement ; la charge, glissant contre les

parois du cône, se trouve en même temps plus régulièrement distribuée dans l'appareil.

Dans la partie supérieure du haut fourneau où la température est peu élevée, le minerai et le combustible ne subissent qu'une simple dessiccation; plus bas, dans la cuve, la réduction du minerai commence pour devenir active vers le ventre où, à l'oxyde de carbone provenant de la combustion du charbon, vient s'ajouter celui résultant de la transformation par le charbon de l'acide carbonique de la castine. Le cyanogène ou plutôt le cyanure de potassium, formé par l'action de l'azote de l'air ou du combustible sur le charbon et l'alcali des cendres, agit également comme réducteur. Quant à l'hydrogène, provenant de la décomposition de la vapeur d'eau apportée par le vent, son rôle comme réducteur paraît être à peu près nul par suite de sa moindre affinité pour l'oxygène que l'oxyde de carbone, aussi le retrouve-t-on, en proportion notable, parmi les gaz qui se dégagent du gueulard.

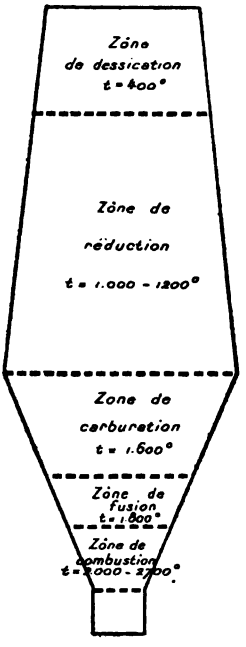


Fig. 125.

L'oxyde de carbone et le cyanure de potassium sont donc les seuls réducteurs sous l'influence desquels l'oxyde de fer du minerai est transformé, d'abord en une combinaison d'oxyde ferreux et d'oxyde ferrique, puis en fer métallique.

Dans les étalages, la réduction du minerai n'étant pas encore complète, l'oxyde ferreux, encore existant, s'unit aux matières argileuses de la gangue. Il en résulte un silicate pâteux, riche en fer, mais que bientôt la chaux décompose avec mise en liberté du fer et formation d'un silicate basique d'alumine et de chaux plus facilement fusible ou *laitier*. Le fer en même temps se carbure, se transforme en fonte qui, à la haute température à laquelle elle se trouve portée dans le voisinage des tuyères, fond et vient se réunir dans le creuset où elle se trouve recouverte et préservée de l'action oxydante du vent des tuyères par le laitier.

Dans les hauts fourneaux à *poitrine ouverte*, le laitier, passant dans l'avant-creuset, s'écoule d'une façon continue par-dessus la

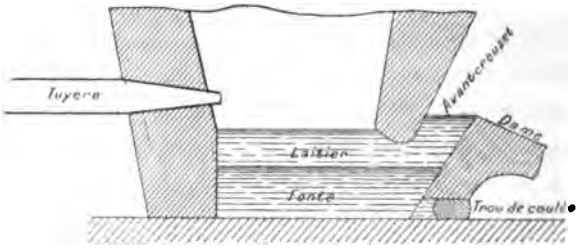


Fig. 126

dame. Toutes les huit ou douze heures on débouche le trou de coulée et la fonte liquide s'écoule dans des rigoles en sable où elle se solidifie sous forme de *gueusets*.

Dans les hauts fourneaux à *poitrine fermée* le creuset est complètement fermé et les laitiers s'écoulent par une ouverture spéciale ménagée à $0^m,30$ ou $0^m,50$ au-dessous des tuyères.

Classification des fontes. — Les fontes peuvent être classées en trois catégories :

Les fontes noires, grises ou graphiteuses. — Elles sont grenues, de nuance variant du gris au noir. Elles sont moins dures que les fontes blanches. Elles renferment peu de carbone uni au fer, la presque totalité s'y trouvant disséminée sous forme de paillettes de graphite. Les fontes noires sont les plus riches en graphite; leur teneur en silicium varie de 2 à 3 p. 100.

Les fontes blanches ou froides. — Leur texture est compacte et cristalline. Elles sont d'un blanc d'argent, dures et fragiles. Elles ne renferment pas de graphite, tout leur carbone y étant combiné au fer. Les fontes froides sont les moins riches en carbone ; leur teneur en silicium ne dépasse pas 1 p. 100.

Les fontes truitées. — Elles sont intermédiaires entre les fontes grises et les fontes blanches. Elles présentent des taches ou zones grisâtres sur un fond blanc. Leur aspect varie beaucoup suivant leur mode de refroidissement après fusion.

En dehors du carbone et du silicium, les fontes peuvent encore

renfermer, suivant la pureté plus ou moins grande des minerais d'où elles proviennent, des proportions variables de divers autres éléments capables de modifier leurs propriétés, tels que le phosphore, le soufre, le manganèse. Lorsque les minerais sont phosphoreux, la totalité du phosphore reste dans la fonte sans qu'il soit possible de l'éliminer. Le soufre exerce, comme le phosphore, une influence fâcheuse sur les propriétés de la fonte, mais il est plus facile à séparer par l'emploi d'une certaine quantité de manganèse en présence d'un laitier basique, c'est-à-dire riche en chaux. Le manganèse, par suite de ses affinités chimiques plus énergiques que celles du fer, agit comme agent d'épuration et communique en même temps aux fontes des propriétés spéciales.

Les *fontes manganésifères* s'obtiennent par traitement au haut fourneau d'un mélange, en proportions variables, de minerai de fer et de minerai de manganèse (oxyde de manganèse).

Vu les difficultés de réduction de l'oxyde de manganèse, il faut opérer à haute température et augmenter les charges de combustible.

Suivant la composition du lit de fusion, la fonte obtenue est plus ou moins manganésifère. Lorsque sa teneur en manganèse est inférieure à 25 p. 100, elle porte le nom de *spiegel;* lorsqu'elle est supérieure à 25 p. 100, et elle peut atteindre jusqu'à 85 p. 100, elle porte le nom de *ferro-manganèse*. Les proportions de carbone que ces fontes renferment sont toujours très élevées; elles sont proportionnelles à leur teneur en manganèse et varient de 4 à 7 p. 100.

Les fontes manganésifères sont surtout employées dans la fabrication de l'acier.

Moulage de la fonte.— De toutes les variétés de fonte, la fonte grise est la seule employée pour la confection des objets moulés par la propriété qu'elle possède de devenir très fluide lorsqu'on la fond, ce qui lui permet de prendre exactement la forme des moules. Elle est en outre plus douce, moins cassante que les autres espèces de fonte et se laisse travailler plus aisément. La fonte est rarement coulée dans les moules au sortir du haut fourneau ; en général, sa fusion s'effectue dans de petits fours à cuve ou *cubilots* qu'on charge par le haut, de gueusets et de combustible. De temps

à autre on débouche le trou de coulée et la fonte est reçue dans des poches d'où on la coule dans les moules. Lorsque les pièces de fonte sont coulées dans des moules bons conducteurs de la chaleur, en fer ou en fonte, leur surface, se refroidissant rapidement, se transforme en fonte blanche qui est plus dure que la fonte grise. C'est ainsi qu'on donne aux cylindres de laminoirs leur dureté nécessaire, sans nuire à leur solidité.

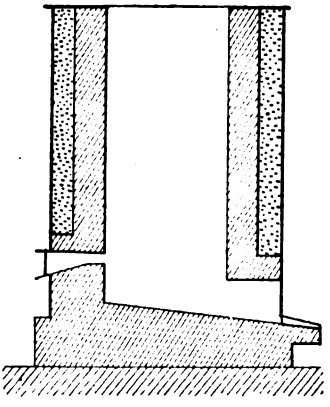


Fig. 127.

Fabrication de l'acier. — L'acier s'obtient par trois méthodes :

La décarburation partielle de la fonte (*acier puddlé*) ;

La récarburation du fer doux (*acier de cémentation*);

Les procédés mixtes *Bessemer* et *Martin* et le procédé de fabrication au *creuset*.

Acier puddlé. — Les fours à puddler sont des fours à réverbère de forme elliptique permettant à l'ouvrier d'en atteindre toutes les parties à l'aide de son ringard. La sole ou laboratoire est formée de plaques de fonte refroidies par un courant d'eau et recouvertes d'oxyde de fer ou de scories basiques.

Les gueusets de fonte, préalablement portés au rouge sur la sole d'un four à réverbère faisant suite au four de puddlage, sont introduits dans le laboratoire avec addition

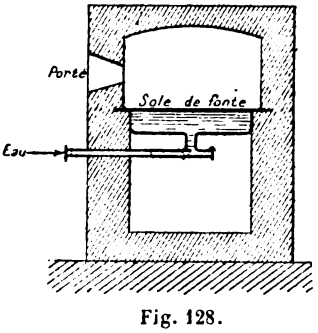


Fig. 128.

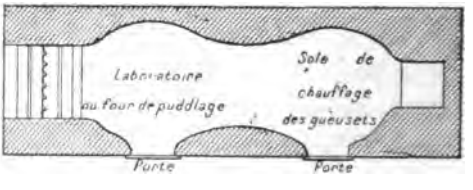


Fig. 129.

d'une certaine quantité de scories riches en oxyde de fer, en quantité d'autant plus grande que la fonte est plus riche en car-

bone et plus impure. On pousse le feu de façon à amener rapidement la fonte en fusion (*puddlage chaud* ou *bouillant*) et on la brasse avec un ringard. Sous l'influence de l'air et de l'oxygène fourni par l'oxyde de fer, le carbone passe à l'état d'oxyde de carbone et d'acide carbonique dont le dégagement détermine un fort bouillonnement du bain; le soufre passe à l'état d'acide sulfureux, en même temps que le silicium, le manganèse et le phosphore sont éliminés dans les scories. La décarburation terminée, le métal tend à se solidifier et on en forme des *loupes* du poids de 30 à 40 kilogrammes qu'on soumet à l'action du marteau-pilon (*cinglage*) dans le but d'en séparer toute la scorie liquide qui s'y trouve emprisonnée.

Le puddlage à la main est aujourd'hui généralement remplacé par le puddlage mécanique. L'opération s'effectue dans un four rotatif analogue aux fours tournants employés pour la fabrication de la soude. Le cylindre est en fonte et muni à l'intérieur de nervures saillantes pour maintenir la garniture. Cette garniture est formée d'un mélange de chaux et de minerai de fer. Dès qu'elle a fait prise, on la recouvre d'une deuxième garniture obtenue en faisant tourner le cylindre après y avoir introduit du minerai en fusion qui, après sa solidification, forme une couche oxydante pouvant servir pour huit ou dix affinages successifs. Le four étant porté au rouge, on y introduit la fonte en fusion mélangée avec des proportions variables de scories riches. Sous l'influence de l'oxyde de fer de la garniture le carbone passe à l'état d'oxyde de carbone. Lorsque l'opération a été poussée assez loin et que la décarburation est suffisante, on arrête le four et, par un orifice placé sur son pourtour, on en extrait l'acier sous forme d'une loupe volumineuse qu'on soumet, comme dans le cas précédent, à l'action du marteau-pilon.

Acier de cémentation. — On l'obtient par l'action directe du charbon sur le fer à haute température et à l'abri de l'air.

Le fer, sous forme de barres plates de 4 à 6 centimètres de largeur sur 1 ou 2 centimètres d'épaisseur, est disposé dans des caisses en briques par couches alternatives avec du charbon de bois en poudre ou *cément*. Ces caisses sont hermétiquement closes et

disposées dans un fourneau de galères. On les maintient au rouge pendant sept jours, puis on les laisse refroidir lentement. On ne procède au défournement qu'au bout de 8 jours.

Le métal a alors perdu toute malléabilité, il est devenu cassant et sa surface est recouverte de nombreuses ampoules d'où le nom *d'acier poule* qui lui a été donné. Vu son peu d'homogénéité, il ne peut être employé qu'après corroyage ou fusion au creuset.

Les causes de la carburation du fer dans la cémentation sont assez obscures. On l'attribue en général à l'action des cyanures qui sont des céments puissants par la propriété qu'ils possèdent de ne céder leur carbone au fer qu'à la température convenable à sa carburation.

Dans les caisses de cémentation ces cyanures prendraient naissance par l'action de l'azote de l'air sur le charbon de bois, ce qui expliquerait la cause pour laquelle du charbon de bois ayant déjà servi à une cémentation et par suite ayant perdu la petite quantité d'alcalis fixes qu'il contenait, ne posséderait plus d'action carburante.

Acier Bessemer. — L'acier Bessemer s'obtient par décarburation de la fonte au moyen d'un courant d'air et la récarburation partielle du fer obtenu par une addition de fonte manganésifère.

L'opération s'effectue dans un appareil spécial appelé *cornue* ou *convertisseur*. Ce convertisseur est en tôle rivée, d'une contenance de 10 à 15 tonnes, il est revêtu intérieurement d'un garnissage réfractaire formé, soit de matières argileuses (*Bessemer acide*) lorsqu'on emploie des fontes relativement pures, soit de dolomie (*Bessemer basique*), dans le cas où l'on traite des fontes phosphoreuses.

Le fond de la cornue est formé d'une boîte dans laquelle, par un tube coudé, on peut amener le vent d'une soufflerie qu'une série de tuyères en terre réfractaire, au nombre de 8 ou 12, distribuent dans l'appareil par de petits orifices de 8 à 9 millimètres de diamètre.

Pour les manœuvres du chargement et de la coulée, le conver-

tisseur est mobile autour d'un axe horizontal formé de deux tourillons dont l'un, communiquant avec la boîte à vent, sert de conduite à l'air comprimé et dont l'autre porte un pignon mû par une crémaillère qui reçoit son mouvement d'un piston actionné par une pression hydraulique.

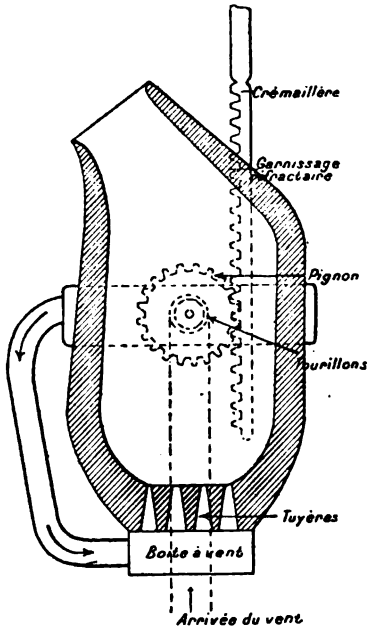


Fig. 130.

La fonte en fusion, provenant, soit directement d'un haut fourneau, soit d'un cubitot, est amenée par des rigoles dans la cornue qu'elle remplit sur une hauteur de 50 à 60 centimètres. On donne le vent. Le silicium étant l'élément le plus oxydable brûle le premier en produisant une gerbe d'étincelles. Au bout de 6 à 8 minutes, le bruit, qui d'abord était sourd, devient plus intense, le carbone alors commence à s'oxyder en donnant de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone dont le dégagement détermine un fort bouillonnement de la masse et la production d'une flamme d'autant plus vive que la décarburation est plus avancée. L'étude de cette flamme au spectroscope permet de suivre la marche de l'opération. La durée de cette seconde phase est de 10 à 20 minutes et la fin de la décarburation est indiquée par une diminution très notable de l'intensité de la flamme et la cessation du bouillonnement ; le fer seul alors continue à s'oxyder.

Dans le procédé *acide*, les fontes traitées étant pures, l'affinage est alors terminé, mais dans le procédé *basique*, où l'on fait usage de fontes phosphoreuses et sulfureuses, le phosphore et le soufre s'étant concentrés dans le métal, il faut continuer l'action du vent ; le soufre alors se dégage à l'état d'acide sulfureux et le phosphore passe dans la scorie à l'état de phosphate de calcium ou de phosphate de fer.

Dans tous les cas, l'action plus ou moins prolongée de l'air sur

le fer ayant déterminé son oxydation partielle et sa décarburation complète, il faut tout à la fois le désoxyder et lui incorporer une nouvelle quantité de carbone en proportion déterminée suivant la nature de l'acier que l'on veut obtenir. A cet effet, on lui ajoute une certaine proportion de fonte manganésifère (fonte miroitante ou ferromanganèse) qui recarbure le fer, en même temps que le manganèse réduit l'oxyde de fer formé pendant l'affinage. Au bout de quelques secondes, on renverse la cornue et on reçoit le métal fondu dans des poches en tôle revêtues intérieurement d'argile réfractaire, et munies d'un trou de coulée, fermé par un tampon d'argile, qu'on débouche après avoir porté la poche au-dessus des lingotières en fonte dans lesquelles s'effectue la coulée.

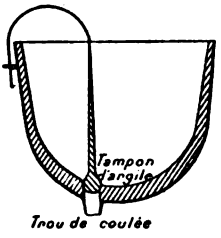


Fig. 131.

Acier Martin. — L'acier Martin s'obtient par addition à de la fonte en fusion d'une certaine quantité de fer en proportion convenable suivant la nature de l'acier à obtenir. Pendant l'opération, une partie du carbone de la fonte est transformé par l'air en oxyde de carbone, en même temps que les additions de fer diminuent sa proportion relative dans le mélange.

Le four ou laboratoire dans lequel s'effectue l'opération est un

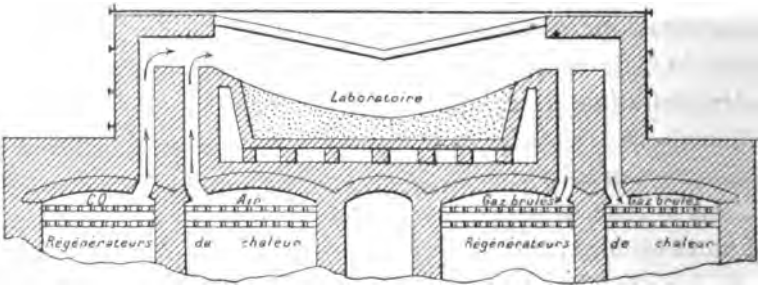


Fig. 132.

four à réverbère à sole de fonte concave munie d'un revêtement en sable siliceux (*Martin acide*), ou en dolomie (*Martin basique*) dans le cas où l'on se propose de traiter des fontes impures et phosphoreuses.

Vu la haute température nécessaire à la réaction, le four est chauffé par un gazogène et est muni d'un appareil Siemens à récupération de chaleur. (Voir *Oxyde de carbone*.)

Le four étant porté au rouge blanc, on y charge 2.000 kilogrammes de fonte blanche et 2.000 kilogrammes de déchets de fonte. Dès que le métal est en fusion on y ajoute environ 2.000 kilogrammes de riblons de fer et d'acier, par quantités de 200 à 300 kilogrammes à la fois, jusqu'à ce qu'une prise d'essai ait indiqué la fin de l'affinage qu'on pousse plus ou moins loin suivant la nature de l'acier que l'on veut obtenir. Arrivé au point voulu on ajoute encore assez souvent au bain de la fonte manganésifère ou du ferro-manganèse dans le but d'y incorporer une certaine quantité de manganèse, la presque totalité de celui existant dans la fonte primitive ayant passé dans la scorie.

L'opération terminée on débouche le trou de coulée placé à la partie la plus basse de la sole et l'on reçoit le métal fondu dans des poches d'où on le déverse dans les moules ou les lingotières.

Acier au creuset. — Cet acier s'obtient par simple fusion dans des creusets d'un mélange de fonte et de fer malléable.

Les creusets, dont la pâte est formée d'un mélange d'argile réfractaire et de graphite ou de coke, sont d'une contenance de 30 à 40 kilogrammes.

Ils sont au nombre de 40 ou 50 et sont disposés sur deux rangées parrallèles dans un four long et étroit chauffé par un gazogène et muni de chambres Siemens à récupération de chaleur. Lorsque le métal est en fusion et qu'une baguette d'acier, plongée dans le creuset par un orifice ménagé dans le couvercle, en ressort sans étincelles, on procède à la coulée. Les creusets sont retirés du four à l'aide de fortes pinces et déversés dans une lingotière.

Fabrication du fer. — Le fer s'obtient par les mêmes méthodes que celles employées pour la fabrication de l'acier.

Le fer, au point de vue métallurgique, n'étant jamais obtenu à l'état de pureté absolue, sa composition est la même que celle de l'acier, car les traces d'éléments étrangers que l'on retrouve dans tous les fers, même les plus purs, sont les mêmes que ceux qui

existent en plus ou moins forte proportion dans les aciers, et c'est insensiblement que de l'acier proprement dit on passe au fer doux par l'intermédiaire de l'acier doux, de l'acier ferreux, du fer aciéreux, du fer à grain.

Fer soudé ou puddlé. — On l'obtient exactement comme l'acier puddlé (page 337), seulement, au lieu d'opérer la fusion complète de la fonte, on se contente en général de la ramollir (*puddlage sec*) de façon à la transformer en une masse pâteuse facile à séparer à l'aide du ringard. Les réactions sont les mêmes et lorsque l'affinage, qui a dû être continué plus longtemps, est terminé et que la décarburation est complète, le métal se présente sous forme d'une masse spongieuse que l'on divise en loupes pour les soumettre à l'action du marteau-pilon.

Fer fondu. — On l'obtient par les méthodes Bessemer et Martin. L'opération est conduite exactement comme pour la fabrication de l'acier (pages 339 et 341) en ayant soin seulement de déterminer la combustion totale du carbone et du silicium. Comme une partie du fer s'est trouvée oxydée, on procède quelquefois à sa désoxydation par une addition finale de ferro-manganèse. Le métal est ensuite coulé dans des poches, puis réparti dans les moules ou les lingotières.

Fer-blanc. — Le fer-blanc est du fer recouvert d'une couche d'étain destinée à le préserver de la rouille. Le fer-blanc s'obtient en plongeant, pendant une heure, le fer bien décapé dans un bain d'étain fondu à basse température. Il se forme ainsi à la surface du fer un véritable alliage que l'on débarrasse de l'excès d'étain dont il est recouvert par une deuxième immersion dans un bain d'étain maintenu en fusion à une température plus élevée.

Fer galvanisé. — Le fer galvanisé est du fer recouvert d'une couche de zinc. On l'obtient en plongeant simplement le fer bien décapé dans un bain de zinc en fusion. Au sortir du bain le métal est frotté avec de la sciure de bois pour le débarrasser de la couche d'oxyde de zinc dont il est recouvert.

COMBINAISONS DU FER AVEC LE CHLORE

CHLORURE FERREUX — $FeCl^2$

Paillettes blanches, volatiles, solubles dans l'eau et l'alcool. Sa solution aqueuse, par évaporation, l'abandonne sous forme de gros cristaux verdâtres $FeCl^2,4H^2O$, facilement décomposables à l'air en un oxychlorure jaune insoluble et en chlorure ferrique.

On le prépare anhydre par l'action du gaz chlorhydrique sec sur le fer chauffé au rouge.

On l'obtient hydraté par dissolution, à l'abri de l'air, du fer dans l'acide chlorhydrique.

CHLORURE FERRIQUE — Fe^2Cl^6

Cristaux rouge-rubis, déliquescents, très solubles dans l'eau en jaune, également solubles dans l'alcool et l'éther.

Ses solutions aqueuses étendues, soumises à l'action de la chaleur, se décomposent peu à peu, la liqueur brunit fortement et laisse déposer un mélange d'oxyde ferrique et d'oxychlorure de fer.

On l'obtient anhydre par l'action du chlore en excès sur le fer chauffé au rouge. On l'obtient hydraté par l'action du chlore sur une solution de chlorure ferreux jusqu'à ce que la liqueur, étendue d'eau, ne donne plus de précipité bleu avec le ferricyanure de potassium.

COMBINAISONS DU FER AVEC L'OXYGÈNE

OXYDE FERREUX — FeO

Il est noir, cristallin et magnétique. On l'obtient par l'action de l'acide carbonique au rouge sur le fer.

HYDRATE FERREUX

Précipité blanc verdâtre, très oxydable à l'air.

On le prépare par l'action d'un alcali sur une solution d'un sel ferreux

OXYDE MAGNÉTIQUE OU FERROSO-FERRIQUE — Fe^3O^4

On le rencontre dans la nature (*aimant naturel*).

Il se forme par combustion ou grillage du fer à l'air, par calcination au rouge blanc de l'oxyde ferrique ou par l'action de la vapeur d'eau sur le fer chauffé au rouge.

L'hydrate ferroso-ferrique est un précipité vert, devenant noir par la dessiccation, fortement magnétique.

On l'obtient en versant un mélange, poids équimoléculaires, de sulfate ferreux et de sulfate ferrique dans de l'ammoniaque.

OXYDES DES BATTITURES

Ils sont noirs ou bruns, de composition variable (Fe^6O^4, Fe^9O^9, $Fe^{11}O^{12}$). Ces oxydes prennent naissance lorsqu'on bat au marteau du fer porté au rouge.

OXYDE FERRIQUE — Fe^2O^3

(*Sesquioxyde ou peroxyde de fer.*)

On le rencontre dans la nature (*fer oligiste*, *fer spéculaire*, *hématite rouge*). Il est rouge, hygroscopique, très dur. Chauffé au rouge blanc, il se transforme en oxyde magnétique.

On l'obtient par calcination des hydrates ferriques, des azotate et sulfate de fer, ou par grillage du sulfure de fer à haute température.

Les *ocres rouges* (*sanguine*, *bol d'Arménie*, *minium de fer*) sont des mélanges d'argile et d'oxyde ferrique qu'on obtient par calcination des ocres jaunes.

Le *colcothar ou rouge d'Angleterre* s'obtient comme résidu de la fabrication de l'acide sulfurique fumant par distillation du sulfate de fer.

HYDRATES FERRIQUES

On les rencontre dans la nature (*limonite, hématite brune*). Ils sont de couleur jaune ou brune et renferment des proportions d'eau variables. Par l'action d'une température plus ou moins élevée, ils se transforment en oxyde anhydre.

L'hydrate normal $Fe^2(OH)^6$ ou $Fe^2O^3, 3H^2O$ se forme par oxydation du fer à l'air en présence d'eau (*rouille*) ou, à l'état pur, par précipitation d'un sel ferrique par l'ammoniaque. Ainsi obtenu et chauffé sept à huit heures à 100° avec de l'eau, il subit une modification allotropique; de jaune ocreux il devient rouge et difficilement attaquable par les acides.

Les *ocres jaunes*, employées en peinture, sont des argiles colorées par de l'hydrate ferrique.

L'hydrate ferrique forme avec diverses bases métalliques des sels ou *ferrites* insolubles dans l'eau, qu'on obtient par calcination d'un mélange d'oxyde de fer et de base ou par addition de potasse à une solution d'un mélange de chlorure ferrique et d'un chlorure métallique soluble.

ACIDE FERRIQUE — $FeO^2(OH)^2$

Il est inconnu à l'état de liberté, on ne connaît que ses sels ou *ferrates* $FeO^2(OM')^2$ ou $FeO^2(O^2M'')$.

Les ferrates alcalins de sodium et de potassium sont noirs, très solubles dans l'eau en rouge violacé. Leur solution est facilement décomposable par la chaleur.

On les obtient par l'action d'un nitrate alcalin sur de la limaille de fer portée au rouge, ou par l'action du chlore sur une solution de potasse ou de soude tenant de l'hydrate ferrique en suspension.

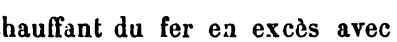
Les ferrates métalliques sont insolubles et s'obtiennent par double décomposition.

COMBINAISONS DU FER AVEC LE SOUFRE

SULFURE FERREUX — FeS.

Obtenu par voie humide, il est noir, très oxydable à l'air, insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis en vert. Obtenu par voie sèche, il est jaune, fusible et indécomposable par la chaleur. Les acides chlorhydrique et sulfurique étendus le dissolvent avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

On l'obtient par l'action d'un sulfure alcalin sur une solution d'un sel ferreux,



$$FeCl^2 + K^2S = FeS + 2KCl$$

ou en chauffant du fer en excès avec du soufre et soumettant le sulfure obtenu à la calcination dans un creuset brasqué.

PYRITE MAGNÉTIQUE — Fe^7S^8

On la rencontre dans la nature. Elle peut être obtenue artificiellement par calcination ménagée du bisulfure de fer.

SESQUISULFURE DE FER — Fe^2S^3.

Il est gris jaunâtre, inaltérable à l'air quand il est sec, partiellement soluble dans les acides avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

On le rencontre dans la nature associé au sulfure de cuivre.

On l'obtient par calcination au rouge d'un mélange de sulfure ferreux et de soufre, ou par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'oxyde ferrique à 100°.

BISULFURE DE FER — FeS^2.

Il se rencontre dans la nature (*pyrite jaune cubique* et *pyrite blanche prismatique*).

Chauffé en vase clos, il abandonne une partie de son soufre et se transforme en pyrite magnétique ou en sulfure ferreux.

La pyrite de fer est utilisée dans la fabrication de l'acide sulfurique et la préparation du sulfate de fer.

Sels de fer.

AZOTATE FERREUX — $(AzO^3)^2Fe$

Il est très peu stable, soluble dans l'eau, cristallisable. On l'obtient par double décomposition entre le sulfate ferreux et l'azotate de baryum.

AZOTATE FERRIQUE — $(AzO^3)^6Fe^2$

Cristaux incolores, solubles dans l'eau.

On l'obtient en dissolvant du fer dans de l'acide azotique de densité = 1,33 jusqu'à ce que la densité de la liqueur ait atteint 1,5. Par le refroidissement le sel cristallise.

Si le fer est employé en excès, il se forme des azotates basiques de couleur brune, incristallisables, qui empêchent la cristallisation de l'azotate normal.

On le prépare, pour les usages de la teinture, en ajoutant par petites portions 16 kilogr. 500 de sulfate de fer à un mélange de 5 litres d'eau, 3 kilogr. d'acide azotique à 36° B et 1 kilogr. 500 d'acide chlorhydrique; vers la fin de la réaction, il se dégage des vapeurs rutilantes; on chauffe au bain-marie, il se dépose des sulfates basiques de fer et la liqueur surnageante, de couleur brunâtre, est décantée.

On l'obtient également en versant sur de la tournure de fer un mélange de 2 p. d'acide azotique et 1 p. d'eau Après quelques jours, la liqueur marque 38 à 40° B.

SULFATE FERREUX — SO^4Fe

(Vitriol vert ou couperose verte.)

Propriétés. — Cristaux verts, renfermant d'ordinaire 7 H^2O, solubles dans l'eau (14 p. 100 à + 15°, 30 p. 100 à 100°), presque insolubles dans l'alcool.

Il s'oxyde facilement à l'air en se transformant en sulfates basiques. A 100°, il perd $6H^2O$ et, vers 300°, il devient blanc et anhydre. Au rouge, il se décompose en oxyde ferrique, anhydride sulfurique et anhydride sulfureux.

Préparation. — On le prépare en dissolvant du fer (ferraille) dans de l'acide sulfurique étendu, ou par oxydation à l'air des pyrites de fer grillées ; on reprend par l'eau et fait cristalliser. On l'obtient encore comme produit secondaire de diverses industries (fabrication de l'alun, extraction du cuivre de ses minerais par voie humide, etc...).

Le sulfate ferreux du commerce s'oxyde facilement à l'air et se recouvre de taches ocreuses. On peut prévenir cette altération en le faisant cristalliser dans de l'eau additionnée d'un peu de glucose, de gomme ou d'alcool.

Applications. — Il sert, dans la teinture de la laine et du coton en noir, pour le montage des cuves d'indigo, la fabrication de l'encre ordinaire, du bleu de Prusse, de l'acide sulfurique fumant.

COBALT — Co

Etat naturel. — Ses principaux minerais sont :

La *smaltine* ou arséniure de cobalt et la *colbaltine* ou arséniosulfure de cobalt. Ils sont en général mélangés de sulfures et arséniosulfures de fer, de nickel et de cuivre.

Propriétés. — Métal blanc, dur, malléable, très ductile et très tenace. Sa densité varie de 8,5 à 8,7. Sa chaleur spécifique = 0,1069. Il fond entre 1,600 et 2,000°. L'air et l'eau sont sans action sur lui à la température ordinaire. Au rouge il brûle avec formation d'oxyde Co^6O^7. Il s'unit directement à la plupart des métalloïdes. Les acides sulfurique et chlorhydrique étendus l'attaquent lentement, l'acide azotique le dissout plus rapidement.

Préparation. — On fait fondre dans un creuset un mélange de

1 partie de minerai, 3 parties de carbonate de sodium et 3 parties de soufre dans le but de transformer le cobalt en sulfure de cobalt insoluble. On répète l'opération une seconde fois en se servant d'un mélange de sulfate de potassium et de charbon. On lave la masse, on grille le résidu renfermant le sulfure de cobalt, puis on le dissout dans de l'acide sulfurique ou chlorhydrique A la liqueur obtenue on ajoute avec précaution du carbonate de sodium pour précipiter le fer, puis on la traite par l'hydrogène sulfuré qui précipite le cuivre. Par de nouvelles additions de carbonate de sodium on précipite le cobalt sous forme d'un précipité rose qu'on isole dès qu'on voit apparaître le précipité vert de carbonate de nickel. Le carbonate de cobalt est lavé, séché, puis réduit dans un creuset après avoir été mélangé avec du charbon et de l'amidon.

COMBINAISON DU COBALT AVEC LE CHLORE

CHLORURE DE COBALT — $CoCl^2$

Cristaux rouge groseille, renfermant $6H^2O$, solubles dans l'eau. Par l'action de la chaleur il perd de l'eau et se transforme en un hydrate $CoCl^2$, $2H^2O$ de couleur bleue Le même hydrate, mais de couleur rouge, se forme par dessiccation du sel sur de l'acide sulfurique.

Le chlorure de cobalt s'obtient en dissolvant de l'oxyde ou du carbonate de cobalt dans l'acide chlorhydrique.

Il sert à la préparation d'une *encre de sympathie* qu'on obtient en faisant dissoudre 1 partie de cobaltine dans 3 parties d'eau régale et ajoutant 24 parties d'eau et 1 partie de sel ammoniac. Les caractères tracés avec cette encre sur du papier sont invisibles, mais apparaissent en bleu sous l'influence de la chaleur.

COMBINAISONS DU COBALT AVEC L'OXYGÈNE

PROTOXYDE DE COBALT — CoO

Poudre vert olive. Chauffé à l'air il se transforme en oxyde Co^6O^7.

Le charbon et l'oxygène le réduisent à haute température. Il se dissout dans les fondants avec une belle couleur bleue.

On l'obtient anhydre par calcination à l'abri de l'air de l'hydrate cobalteux ou du carbonate de cobalt.

On l'obtient hydraté, sous forme d'une poudre rose, en précipitant, à l'abri de l'air, un sel de cobalt par de la potasse ou de la soude. Le précipité est d'abord bleu, mais devient rapidement rose, surtout à chaud.

L'oxyde de cobalt est employé pour la fabrication des *bleus de cobalt* qui sont de l'alumine colorée en bleu par de l'aluminate de cobalt. Ces bleus s'obtiennent par calcination au rouge blanc d'un mélange d'alumine, d'oxyde de cobalt et d'acide borique en excès. La masse, réduite en poudre fine, est employée comme matière colorante bleue pour colorer les verres ou les émaux, dans la peinture d'art et pour l'impression des billets de banque français.

Le *smalt* ou silicate double de cobalt et de potassium s'obtient en soumettant au grillage, dans un four à réverbère, du minerai de cobalt pour en éliminer le soufre et l'arsenic. Le four est muni de chambres dans lesquelles l'acide arsénieux se condense. La masse grillée ou *safre*, formée d'un mélange d'oxydes de cobalt, de nickel, de cuivre, renfermant encore de l'arsenic, du soufre et de petites quantités d'oxydes de manganèse et de bismuth, est broyée sous des meules avec du sable quartzeux et du sel de soude, puis portée au rouge dans des creusets.

La masse fond et se sépare en deux couches; la couche supérieure, formée de smalt fondu, est puisée avec de grandes cuillères en fer et coulée dans de l'eau; le smalt ainsi *étonné* est broyé sous des meules et classé, par lévigations, en poudres de différents degrés de finesse.

Quant à la couche inférieure, elle renferme la totalité du nickel, du soufre et tous les métaux étrangers; après son refroidissement elle est d'un blanc rougeâtre et est utilisée, sous le nom de *speiss*, pour l'extraction du nickel.

SESQUIOXYDE DE COBALT — Co^2O^3

Poudre noire. Par calcination il se transforme en oxyde Co^3O^4. Il forme avec les acides des sels peu stables.

On l'obtient en précipitant un sel de cobalt par un hypochlorite alcalin.

OXYDE — Co^3O^4

Poudre noire, à peine soluble dans les acides. Par calcination au rouge blanc il se transforme en oxyde Co^6O^7.

On l'obtient par calcination à l'air du protoxyde ou du sesquioxyde de cobalt.

OXYDE — Co^6O^7

Poudre noire, difficilement attaquable par les acides.

On l'obtient par calcination à l'air du protoxyde, du carbonate ou du chlorure de cobalt.

Sels de cobalt.

AZOTATE DE COBALT — $(AzO^3)^2Co$

Cristaux rouges, renfermant $6H^2O$, déliquescents, très solubles dans l'eau. Vers 100°, il fond dans son eau de cristallisation, puis devient anhydre et la masse fondue, de violette qu'elle était, devient verte.

On l'obtient par l'action de l'acide azotique sur l'oxyde ou le carbonate de cobalt.

CARBONATE DE COBALT

On l'obtient en précipitant un sel de cobalt par un carbonate alcalin. Le précipité obtenu est un carbonate basique hydraté qu'un contact prolongé avec une solution de bicarbonate de sodium ou d'ammonium transforme en carbonate neutre $(CO^3Co)^3$ $2H^2O$ sous forme d'une poudre rose.

SULFATE DE COBALT — SO^4Co

Cristaux rouges, renfermant $7H^2O$, efflorescents, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

On l'obtient par l'action de l'acide sulfurique sur l'oxyde ou le carbonate de cobalt.

NICKEL

État naturel. — Ses principaux minerais sont :

La *nickeline* ou *kupfernickel* ou arséniure de nickel, l'arséniosulfure de nickel, le *nickel arsenical blanc*, la *garniérite* ou silicate double de nickel et de magnésie, les pyrites de fer et les schistes cuivreux nickélifères. Le *speiss,* ou produit secondaire de la fabrication du *smalt,* est également employé pour l'extraction du nickel.

Propriétés. — Métal blanc, brillant, ductile, très tenace, magnétique comme le fer, fusible à une très haute température. Sa densité varie de 8,2 à 8,8. Sa chaleur spécifique = 0,1108.

L'air et l'eau sont sans action sur lui à la température ordinaire. Au rouge, il brûle dans l'oxygène. Il s'unit directement au chlore, au phosphore, au soufre ; les acides sulfurique et chlorhydrique étendus l'attaquent lentement, l'acide azotique le dissout facilement.

Métallurgie du nickel.

Traitement des arséniures ou arséniosulfures de nickel et du speiss. — Le minerai, mélangé à 3 parties de carbonate de potassium et 3 parties de soufre, est chauffé au rouge dans un creuset. On reprend la masse par l'eau bouillante ; l'arsenic et l'antimoine, transformés en sulfures, se dissolvent dans le sulfure alcalin formé et l'on obtient comme résidu un mélange de sulfures de nickel, de fer et de cuivre, qu'on dissout dans l'acide chlorhydrique. On précipite le fer par le carbonate de sodium, le cuivre par l'hydrogène sulfuré et le nickel par de la chaux. L'oxyde de nickel obtenu est lavé, séché, puis réduit dans un creuset par du charbon.

Traitement de la garniérite (*hydrosilicate de nickel et de magnésium*). — Ce minerai, complètement exempt de cobalt et d'arsenic,

permet d'obtenir du nickel dans un état de pureté beaucoup plus grand.

Le minerai, additionné de plâtre, est fondu dans un four à cuve. Le fer et le nickel passent à l'état de sulfures, la chaux et la magnésie à l'état de silicates, entraînant avec eux un peu de fer. La matte ainsi obtenue est broyée, puis grillée dans un four à réverbère; le fer passe à l'état d'oxyde, tandis que le sulfure de nickel reste intact. On reprend la masse par de l'acide chlorhydrique, on décante la liqueur claire renfermant un mélange de chlorures de nickel et de fer; on peroxyde le fer par une addition de chlorure de chaux, puis on le précipite par de la craie. On laisse poser, on filtre et la liqueur renfermant le nickel est précipitée par de la chaux. L'oxyde de nickel est recueilli, lavé, séché, puis réduit dans un creuset par du charbon.

Traitement des pyrites nickélifères. — Le minerai, grillé en tas à l'air libre dans le but de transformer le sulfure de fer qu'il renferme en oxyde de fer, est fondu dans un four à cuve en présence de matières siliceuses; le fer, transformé en silicate, passe dans la scorie et la matte, après avoir subi deux grillages et deux fusions successives, est humectée d'acide sulfurique. On chasse l'excès d'acide par la chaleur, on reprend la masse par de l'eau, on précipite successivement le fer, puis le cuivre par de la craie et, dans la liqueur décantée, on précipite par de la chaux l'oxyde de nickel qu'on réduit ensuite par le charbon.

Au lieu de traiter la matte par l'acide sulfurique, on peut encore la raffiner au bas foyer. Sous l'influence du vent des tuyères, tout le soufre se trouve éliminé, le fer passe dans la scorie et on obtient un mélange d'oxydes de nickel et de cuivre qui, après réduction, fournit un alliage de cuivre et de nickel ne renfermant pas plus de 0,5 p. 100 de fer.

Traitement des pyrites nickélifères au convertisseur Bessemer. — Le minerai, grillé, puis fondu, est introduit dans le convertisseur. On envoie le vent, le soufre est transformé en acide sulfureux et le fer en oxyde qui passe dans la scorie avec la plupart des métaux étrangers. Après dix à quinze minutes, on renverse le con-

vertisseur et l'on obtient une matte riche en nickel, complètement débarrassée de fer, qu'on traite comme précédemment.

Alliages de nickel.

Alliage de nickel et de cuivre. — Cet alliage est en général obtenu directement par réduction des minerais de nickel en présence d'oxyde de cuivre. Il est employé dans la fabrication des alliages de nickel, de cuivre et de zinc.

Alliage de nickel, de cuivre et de zinc. — Il est blanc, brillant, dur, mais facilement altérable par les acides faibles.

Il est employé, sous les noms de *maillechort*, *packfund*, *argentan*, pour la confection d'objets d'orfèvrerie, de couverts et d'instruments de physique. La Suisse, la Belgique, les Etats-Unis, le Chili le font entrer dans la composition de leurs monnaies de billon.

Alliage de nickel et de fer. — Cet alliage s'obtient par réduction d'un mélange de minerais de fer et de minerais pauvres de nickel. La fonte de fer entraîne avec elle une certaine quantité de nickel qui la rend plus dure, plus tenace et moins altérable que le fer.

COMBINAISON DU NICKEL AVEC LE CHLORE

CHLORURE DE NICKEL — $NiCl^2$

Lamelles cristallines, jaunes, hygroscopiques, formant avec l'eau un hydrate $NiCl^2$, $6H^2O$ en cristaux verts très solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

On l'obtient anhydre par l'action du chlore sur le nickel au rouge.

On l'obtient hydraté par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde ou le carbonate de nickel ou de l'eau régale sur le nickel métallique.

COMBINAISONS DU NICKEL AVEC L'OXYGÈNE

PROTOXYDE DE NICKEL — NiO

Poudre gris verdâtre, réductible par l'hydrogène vers 300° et par le charbon au rouge.

On l'obtient par calcination de l'hydrate, de l'azotate ou du carbonate de nickel.

HYDRATE NICKELEUX — $Ni(OH)^2$

Précipité volumineux vert-pomme, devenant anhydre par la calcination, un peu soluble dans l'eau, facilement soluble en bleu violacé dans l'ammoniaque; sa solution ammoniacale, par l'ébullition, l'abandonne sous forme d'une poudre cristalline.

On l'obtient par addition de potasse ou de soude à une solution d'un sel de nickel.

SESQUIOXYDE DE NICKEL — Ni^2O^3

Poudre noire, qu'on obtient par calcination à l'air de l'azotate ou du carbonate de nickel.

HYDRATE NICKELIQUE — $Ni^2(OH)^6$

Précipité bleu foncé, presque noir. Il ne s'unit ni aux acides ni aux alcalis pour former des sels. Avec les acides sulfurique ou azotique, il donne un sel nickeleux en dégageant de l'oxygène.

On l'obtient par l'action du chlore, du brome ou d'un hypochlorite sur l'hydrate nickeleux.

Sels de nickel.

AZOTATE DE NICKEL — $(AzO^3)^2Ni$

Cristaux renfermant $5H^2O$, fusibles à 56°; à 136° il perd $3H^2O$; à une température plus élevée il se transforme en azo-

tate anhydre de couleur jaune. Il est très soluble dans l'eau et l'alcool.

Sa solution concentrée, additionnée d'ammoniaque, laisse déposer des cristaux bleus d'*azotate de nickel ammoniacal.*

$$(AzO^3)^2\ Ni\ (AzH^3)^4,\ 2H^2O$$

On l'obtient par l'action de l'acide azotique sur le nickel ou l'oxyde de nickel.

CARBONATE DE NICKEL — $CO^3Ni + aq$

Précipité vert pâle, soluble dans l'ammoniaque et le carbonate d'ammonium. Par calcination il laisse un résidu d'oxyde de nickel.

On l'obtient, en général mélangé d'hydrate nickeleux, par l'action des carbonates alcalins sur une solution d'un sel de nickel.

SULFATE DE NICKEL — SO^4Ni

Cristaux verts renfermant $7H^2O$, efflorescents, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Vers 280°, il est anhydre et de couleur jaune ; à une température plus élevée, il se décompose et laisse un résidu d'oxyde de nickel. L'ammoniaque le dissout et le transforme en *sulfate de nickel ammoniacal,*

$$SO^4Ni\ (AzH^3)^4\ 2H^2O$$

sous forme de cristaux bleus solubles dans l'eau.

On l'obtient par l'action de l'acide sulfurique étendu sur l'hydrate ou le carbonate de nickel.

Le sulfate double de nickel et d'ammoniaque est employé à l'état de solution neutre pour le nickelage galvanique. On le prépare en dissolvant le nickel impur du commerce dans de l'acide sulfurique étendu ; on précipite le cuivre et l'arsenic par l'hydrogène sulfuré, on peroxyde le fer qu'on précipite par un excès d'ammoniaque et la liqueur filtrée est évaporée jusqu'à cristallisation.

PLOMB — Pb

Etat naturel. — Ses principaux minerais sont la *galène* ou sulfure de plomb, qui généralement est argentifère, et le *plomb carbonaté* souvent mélangé à du *plomb sulfaté*, du *plomb phosphaté* et du *plomb chlorophosphaté.*

Propriétés. — Métal gris bleuâtre, brillant, se ternissant très rapidement à l'air, mou, peu malléable et peu ductile, fusible à 322°, bouillant entre 1,600 et 1,800°. Sa densité = 11,26 ; sa chaleur spécifique = 0,0314.

Maintenu fondu, au contact de l'air, il s'oxyde rapidement. L'eau pure privée d'air est sans action sur lui, mais, en présence d'air, il se recouvre rapidement d'une couche d'hydrocarbonate ; les eaux chargées de matières organiques azotées l'attaquent également par suite d'une formation d'acides nitreux ou nitrique, les eaux calcaires ou séléniteuses sont au contraire à peu près sans action sur lui.

Les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés l'attaquent peu à froid, plus rapidement à chaud, l'acide azotique le dissout facilement. Les acides organiques pouvant former avec lui des sels solubles l'attaquent également à froid au contact de l'air.

Métallurgie du plomb.

Méthode du bas foyer. — Le sulfure de plomb est soumis à une oxydation ménagée à basse température, le soufre seul brûle, passe à l'état d'acide sulfureux et le plomb réduit s'écoule à l'état métallique.

$$PbS + O^2 = SO^2 + Pb$$

Le creuset du four, formé d'une cuvette en fonte, étant rempli de plomb fondu, on allume à sa surface un combustible produisant peu de chaleur (tourbe, bois), puis on y charge le minerai par

quantités de 10 à 15 kilogrammes. Sous l'influence du vent des tuyères, le soufre brûle et le plomb réduit s'écoule par une plaque en fonte munie d'une rigole dans un bassin inférieur. De temps

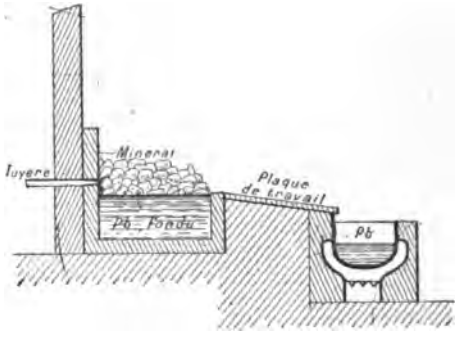


Fig. 133.

en temps l'ouvrier étale sur la plaque de travail la masse pâteuse de résidus pour en séparer le plomb qui l'imprègne, puis la remet sur le foyer avec une nouvelle charge de minerai et de combustible. Lorsque les résidus sont devenus trop abondants, on les met de côté pour les traiter ultérieurement dans un four à manche.

Ce procédé, applicable seulement aux minerais riches, tend à disparaître.

Méthode par grillage et réaction. — Le sulfure de plomb, grillé à l'air, est transformé partiellement en un mélange d'oxyde et de sulfate de plomb

$$PbS + O^3 = PbO + SO^2$$
$$PbS + O^4 = SO^4Pb$$

qui, réagissant sur le sulfure de plomb non décomposé, donnent du plomb métallique.

$$PbS + 2PbO = SO^2 + 3Pb$$
$$PbS + SO^4Pb = 2SO^2 + 2Pb$$

Dans le *procédé Breton* le minerai est chargé par une trémie dans un four à réverbère sur la sole de grillage la plus éloignée du foyer et remué fréquemment avec des spadelles de fer. Au bout de sept heures, le travail de la charge précédente étant terminé, on fait passer le minerai grillé sur la sole à réaction. On élève peu à peu

la température, l'oxyde et le sulfate de plomb réagissent sur le sulfure de plomb en donnant naissance à du plomb métallique qui

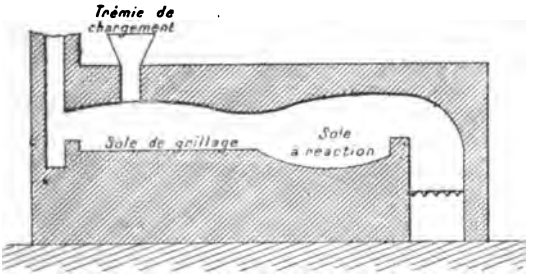


Fig. 134.

s'écoule dans un bassin par un orifice pratiqué à la partie la plus basse de la sole. Il reste dans le four des oxysulfures qu'on décompose par des additions de charbon et de chaux, une nouvelle portion de plomb s'écoule et la scorie, extraite du four, est mise de côté pour être traitée ultérieurement dans un four à manche.

Dans le *procédé anglais* le minerai chargé par une trémie, est réparti sur la sole creuse d'un four à réverbère et chauffé d'abord

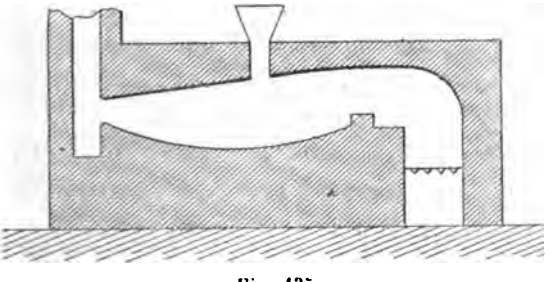


Fig. 135.

au rouge sombre en présence d'air dont on règle l'arrivée en ouvrant plus ou moins les portes du four.

On donne alors un coup de feu de manière à rendre la masse semi-liquide. L'oxyde et le sulfate de plomb formés pendant le grillage réagissent sur le sulfure de plomb et du plomb métallique s'écoule par le trou de coulée. On ouvre alors les portes du four de façon à refroidir la masse et on procède à un nouveau grillage

qu'on fait suivre d'un nouveau coup de feu ; on répète trois ou quatre fois ces mêmes opérations. A la fin, on ajoute un peu de charbon pour décomposer les oxysulfures et, l'opération terminée, on retire du four les scories pâteuses pour les soumettre plus tard à une fusion dans un four à manche.

La méthode par grillage et réaction est surtout applicable aux minerais riches, à gangue non quartzeuse.

Méthode par grillage et réduction. — Le sulfure de plomb est grillé d'une façon très complète, de façon à le transformer en oxyde qu'on réduit ensuite par le charbon.

$$PbS + O^3 = PbO + SO^2$$
$$PbO + C = CO + Pb$$

Le grillage s'effectue dans un four à réverbère et est conduit de façon à obtenir un produit aussi complètement dépourvu de soufre que possible. La présence de sulfures dans la masse grillée aurait en effet pour résultat de donner plus tard une matte entraînant avec elle une partie de l'argent du minerai. Vers la fin, on donne un coup de feu pour décomposer le sulfate de plomb qui aurait pris naissance.

Pour la réduction, on fait usage de fours à cuve ou fours à manche de petites dimensions. On ajoute comme fondants de la chaux et surtout du minerai de fer oxydé qui, avec la silice, donne une scorie basique facilement fusible.

Le plomb réduit se rend dans le creuset où il est préservé de l'action du vent des tuyères par la couche de scories en fusion qui s'écoulent d'une façon continue par-dessus la dame.

Cette méthode est surtout avantageuse pour le traitement des minerais quartzeux, la silice favorisant pendant le grillage la décomposition du sulfate de plomb.

Méthode par précipitation. — Cette méthode est basée sur la décomposition du sulfure de plomb par le fer.

$$PbS + Fe = FeS + Pb$$

La galène est chargée dans un petit haut fourneau en mélange avec des matières ferrugineuses oxydées (minerai de fer oxydé,

scories de forge, etc.), et une certaine quantité de fondant approprié à la nature de la gangue. Le minerai de fer est réduit par le charbon en même temps qu'il cède une partie de son oxygène au soufre du sulfure de plomb qu'il transforme en acide sulfureux. Le fer réduit réagit alors sur le sulfure de plomb, s'empare de son soufre et met le plomb en liberté. La sole du four est formée de deux plans inclinés munis à leur base d'un bassin de coulée dans lequel vient se réunir le plomb fondu.

Traitement des minerais oxydés. — *Carbonates naturels et litharges.* — On peut leur appliquer la méthode par *réaction* après les avoir additionnés de galène,

$$2PbO + PbS = SO^2 + 3Pb$$

ou la méthode par *réduction*, c'est-à-dire les passer au four à manche avec du charbon.

$$PbO + C = CO + Pb$$

Sulfates de plomb naturels ou artificiels. — Les sulfates de plomb sont traités par la méthode par *réaction* après avoir été mélangés à de la galène,

$$SO^4Pb + PbS = 2SO^2 + 2Pb$$

ou sont soumis à une calcination avec de la silice qui les transforme en silicate de plomb qu'on fond ensuite avec un mélange de charbon et de minerai de fer qui s'unit à la silice pour former un silicate fusible.

Condensation des fumées. — Dans tous les procédés de traitement des minerais de plomb, il se dégage des fours d'abondantes fumées délétères formées de minerai entraîné et d'un mélange de sulfate, de carbonate, d'oxyde de plomb, d'acide arsénieux, d'acide antimonieux, d'oxyde de zinc, etc... qu'il importe, surtout au point de vue hygiénique, de condenser aussi complètement que possible.

A cet effet, on fait en général circuler ces fumées dans de longs carneaux d'une étendue quelquefois de plusieurs kilomètres, aboutissant à une cheminée qui détermine le tirage dans les fours.

Les fumées se condensent et, de temps à autre, on les recueille pour en extraire le plomb par les méthodes ordinaires.

Traitement électrolytique des minerais de plomb. — L'extraction du plomb de la galène peut s'effectuer par la méthode électrolytique. La cathode est formée de lames de plomb et le bain est constitué par une solution de nitrate de plomb.

Affinage du plomb. — Le plomb brut, avant d'être livré au commerce ou soumis à la désargentation, doit subir un raffinage qui a pour but de le débarrasser des matières étrangères qu'il renferme.

Si le plomb est assez pur, on se contente de le faire fondre dans de grandes chaudières et d'agiter la masse avec des tiges de bois vert. Les impuretés remontent à la surface, on écume le bain, puis on coule le plomb en lingots.

Si le plomb renferme une assez forte proportion de métaux étrangers on le fait fondre sur la sole creuse d'un four à réverbère. Les métaux étrangers s'oxydent ainsi qu'une partie du plomb et forment à la surface du bain une écume visqueuse que l'on enlève avec un râble. On continue l'opération jusqu'à ce que les litharges soient suffisamment pures. Le plomb ainsi obtenu ou *plomb d'œuvre* est ensuite soumis à la désargentation (voir p. 229).

Affinage du plomb par électrolyse. — Les plaques de plomb impur sont renfermées dans des sacs de mousseline et reliées par des traverses métalliques au pôle positif d'une dynamo, les cathodes sont formées par des plaques de plomb pur et la solution électrolytique est une solution de sulfate de plomb dans de l'acétate de sodium.

Le sulfate de plomb est décomposé, du plomb se dépose sur les cathodes et l'acide, mis en liberté, dissout le plomb, le fer et le zinc de l'anode. Le plomb seul se sépare à l'état métallique, tandis que le fer et le zinc sont précipités à l'état d'oxydes. Quant à l'argent et l'or il restent à l'état insolubles dans les sacs de mousseline de l'anode, on les recueille et on les purifie par les méthodes ordinaires.

Alliages de plomb.

Plomb et antimoine. — Ces alliages sont durs et facilement fusibles. L'alliage employé pour caractères d'imprimerie renferme de 16 à 20 p. 100 d'antimoine, celui pour clichés en renferme 14 p. 100.

Plomb et étain. — Ce sont de tous les alliages de plomb les plus importants ; ils sont plus blancs, plus durs et plus fusibles que chacun des deux métaux qui entrent dans leur composition. La soudure des plombiers et des ferblantiers renferme de 30 à 50 p. 100 d'étain, l'alliage pour robinets ou vaiselle en renferme de 80 à 90 p. 100. La *potée d'étain* est obtenue par combustion à l'air d'un alliage formé de 4 à 5 parties de plomb et 1 partie d'étain.

Plomb, étain, bismuth. — Ces alliages sont remarquables par leur facile fusibilité.

L'alliage Darcet (Pb 1 p., Sn 1 p., Bi 2 p.), fond à 91°,6.

L'alliage de Newton (Pb 5 p., Sn 3 p., Bi 8 p.), fond à 94°,5.

L'alliage de Wood (Pb 2 p., Sn 2 p., Bi 8 p., Cd 2 p.), fond à 66-71°.

COMBINAISONS DU PLOMB AVEC LE CHLORE

CHLORURE DE PLOMB — $PbCl^2$

Aiguilles blanches, cristallines, un peu solubles dans l'eau (1 p. 100 à froid), plus solubles dans l'eau bouillante et l'acide chlorhydrique concentré, insolubles dans l'alcool. Au rouge il fond et se prend par le refroidissement en une masse molle d'aspect corné (*plomb corne*).

On l'obtient par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde de plomb ou d'un chlorure alcalin sur une solution d'un sel de plomb. On filtre bouillant et le chlorure de plomb cristallise par le refroidissement.

OXYCHLORURES DE PLOMB

L'oxychlorure $PbCl^2$, PbO est employé en peinture comme succédané de la céruse.

On l'obtient en faisant chauffer dans une chaudière de la galène en poudre avec de l'acide chlorhydrique. Il se forme du chlorure de plomb qui, par refroidissement de la liqueur, cristallise; on le redissout dans l'eau bouillante et on précipite la liqueur par de l'eau de chaux.

L'oxychlorure $PbCl^2$, 7PbO est employé comme couleur sous le nom de *jaune minéral* ou *jaune de Cassel.*

On l'obtient en broyant de la litharge avec de l'eau salée. La masse devient blanche, on la lave à l'eau; par calcination, elle devient jaune. On obtient un produit d'un jaune plus vif en chauffant jusqu'à fusion un mélange de litharge, de minium et de sel ammoniac.

COMBINAISONS DU PLOMB AVEC L'OXYGÈNE

PROTOXYDE DE PLOMB — PbO

(*Massicot, litharge.*)

Propriétés. — Poudre jaune amorphe (*massicot*), fusible au-dessous du rouge en devenant plus foncée et conservant, après son refroidissement, une nuance rouge orange (*litharge*).

Exposé à l'air vers 300°, il s'oxyde et se transforme en *minium.*

Il s'unit facilement aux acides pour former des sels et aux alcalis et terres alcalines pour former des *plombites*, solubles dans l'eau.

Fabrication. — Le protoxyde de plomb s'obtient par oxydation du plomb à l'air.

Massicot. — Du plomb est maintenu fondu sur la sole concave d'un four à réverbère et la pellicule jaunâtre de massicot est enlevée à l'aide d'un râble au fur et à mesure de sa formation. Il

importe de ne pas trop élever la température afin d'éviter la fusion du massicot et sa transformation en litharge.

Le massicot est ensuite soumis à un lavage à l'eau pour le débarrasser du plomb métallique qui l'accompagne.

Litharge. — La litharge s'obtient comme produit secondaire de la coupellation des plombs argentifères ou aurifères. Refroidie lentement, elle est rouge; refroidie brusquement, elle est jaune. Elle se présente sous forme de paillettes brillantes, non cristallines.

HYDRATE DE PLOMB — $Pb(OH)^2$

Précipité blanc volumineux, absorbant facilement l'acide carbonique de l'air, soluble dans les solutions alcalines employées en grand excès.

On l'obtient par l'action de l'ammoniaque sur une solution d'un sel de plomb.

MINIUM — Pb^2O^3 ou $PbO^2.PbO$

Propriétés. — Poudre rouge. Sa composition varie suivant le temps pendant lequel il a été soumis à la calcination. Les agents réducteurs ou une forte calcination le transforment en litharge. Les acides étendus le dédoublent en peroxyde de plomb insoluble et protoxyde qui se dissout.

Fabrication. — On l'obtient par calcination du massicot à l'air.

Procédé français. — Le massicot est introduit dans des caisses de tôle d'une contenance de 15 à 20 kilogrammes qu'on dispose les unes à côté des autres sur la sole supérieure du four à réverbère servant à la fabrication du massicot. Plus l'oxydation est prolongée, plus la nuance du minium est belle, d'où les désignations de miniums à un, deux, trois... huit feux, suivant le nombre de fois qu'il a été soumis à la calcination. Au sortir des caisses, il est broyé sous les ailes d'un ventilateur assez énergique pour entraî-

ner les parties complètement pulvérisées qui vont se déposer dans un long conduit en bois d'où l'on peut facilement les extraire.

Procédé anglais. — Le massicot est chauffé sur la sole d'un our à réverbère à flamme oxydante. A l'aide d'un râble, on renouvelle fréquemment les surfaces et l'opération est terminée quand le minium a atteint la nuance voulue.

La *mine orange* est un minium obtenu par calcination de la céruse.

Applications. — Le minium est employé, comme couleur, en peinture et dans la fabrication des papiers peints. Il sert pour la confection des mastics pour joints et surtout pour la fabrication du cristal, des émaux et des couvertes de poteries.

PEROXYDE DE PLOMB — PbO^2
(*Oxyde puce.*)

Poudre brun foncé, décomposable par la chaleur en minium, puis en litharge ; c'est un oxydant énergique. Ils forme avec les bases des sels ou *plombates* $PbO^2M'^2$. Les plombates alcalins sont solubles dans l'eau, les autres insolubles.

On l'obtient par l'action de l'acide azotique étendu et bouillant sur le minium.

COMBINAISONS DU PLOMB AVEC LE SOUFRE

SULFURE DE PLOMB — PbS

Poudre noire, cristallisable, fusible au rouge. Chauffé à l'air, il se transforme en sulfate et oxyde de plomb avec dégagement d'acide sulfureux.

Il se rencontre cristallisé dans la nature (*galène*).

On l'obtient par calcination d'un mélange de soufre et de plomb, ou par l'action de l'hydrogène sulfuré ou des sulfures alcalins sur les sels de plomb.

Il est employé, sous le nom d'*alquifoux*, pour le vernissage des poteries communes.

Sels de plomb.

AZOTATE DE PLOMB — $(AzO^3)^2Pb$

Cristaux solubles dans l'eau (50 p. 100 à froid, 140 p. 100 à 100°), insolubles dans l'alcool. Sa solution traitée par de l'ammoniaque donne naissance à divers azotates basiques insolubles.

On l'obtient par l'action de l'acide azotique sur le plomb, son oxyde ou son carbonate.

CARBONATE DE PLOMB — CO^3Pb

(*Céruse.*)

Propriétés. — Poudre blanche, insoluble dans l'eau. Par calcination il laisse un résidu de minium ou de litharge.

On l'obtient en précipitant un sel de plomb par un carbonate alcalin.

Les carbonates de plomb employés en peinture sous le nom de *céruse* sont des hydrocarbonates de composition variable suivant leur mode de fabrication.

Fabrication de la céruse. — *Méthode hollandaise.* — Le plomb, fondu dans une chaudière, est coulé dans des lingotières plates ou creusées de sillons de façon à le transformer en lames ou en grilles à jour de 40 centimètres de longueur sur 10 de largeur et 2 à 3 trois millimètres d'épaisseur. Ces lames ou grilles sont contournées en spirales et introduites dans des pots en terre d'une contenance d'environ 1 litre, munis d'un rebord ou de saillies destinées à maintenir les lames de plomb à une certaine distance du fond. On introduit dans chaque pot un quart de litre d'acide pyroligneux ou acide acétique impur provenant de la distillation du bois. Ces pots, au nombre de plusieurs centaines, sont disposés dans des fosses rectangulaires en maçonnerie. On remplit

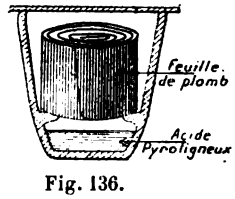


Fig. 136.

les intervalles avec du fumier, puis on recouvre le tout de feuilles de plomb sur lesquelles on établit une première plate-forme en planches, qu'on recouvre d'une nouvelle couche de fumier dans lequel on dispose une seconde série de pots, et ainsi de suite jusqu'à ce que la fosse soit pleine, en ayant soin de ménager de place en place des vides ou des cheminées pour la circulation de l'air. Quelquefois on remplace le fumier par du tan épuisé qui, ne dégageant pas d'hydrogène sulfuré, fournit une céruse plus blanche. Sous l'influence de la chaleur dégagée par la fermentation du fumier ou du tan, l'acide acétique se volatilise, et transforme le plomb en acétate basique de plomb. L'acide carbonique, formé dans la fermentation, le transforme en hydrocarbonate et acétate neutre que ce même gaz peut encore décomposer avec dégagement d'acide acétique si la température atteint 40 à 50°.

Au bout de 30 à 35 jours, ou 45 jours si l'on a substitué le tan au fumier, l'opération est terminée. On démonte la couche et on enlève les lames de plomb qu'on débarrasse de la céruse qui les recouvre en les faisant passer entre deux cylindres cannelés. La céruse tombe dans un baquet rempli d'eau, elle est broyée sous des meules, puis tassée dans des pots coniques en terre poreuse et séchée à l'étuve. Les pains, après leur dessiccation, sont de nouveau réduits en poudre dans un moulin et la céruse broyée est passée au tamis.

Lorsque la céruse doit être vendue *broyée à l'huile*, il est plus avantageux d'effectuer son broyage avant sa complète dessiccation. La céruse est alors additionnée de 7 à 8 p. 100 d'huile de lin ou d'huile d'œuillette, puis passée entre deux cylindres chauffés à la vapeur, l'eau s'évapore et la pâte obtenue est parfaitement homogène.

Procédé de Clichy. — Ce procédé est basé sur la réaction du gaz acide carbonique sur une solution d'acétate basique de plomb. Du carbonate de plomb se dépose et la liqueur surnageante, formée d'une dissolution d'acétate neutre de plomb, est transformée à nouveau en acétate basique de plomb par son contact avec de la litharge.

L'acétate basique de plomb est obtenu en faisant réagir dans une grande cuve en bois de l'acide acétique ou de l'acétate

neutre de plomb, provenant d'une opération précédente, sur de la litharge ou du massicot.

Lorsque la liqueur marque 18° B, on l'envoie dans un bassin de dépôt, puis, après sa clarification, dans une cuve de 6 mètres de long sur 3 mètres de large, dans laquelle plongent 800 tubes communiquant avec un gros tube commun dans lequel une vis d'Archimède refoule du gaz acide carbonique fourni par un four

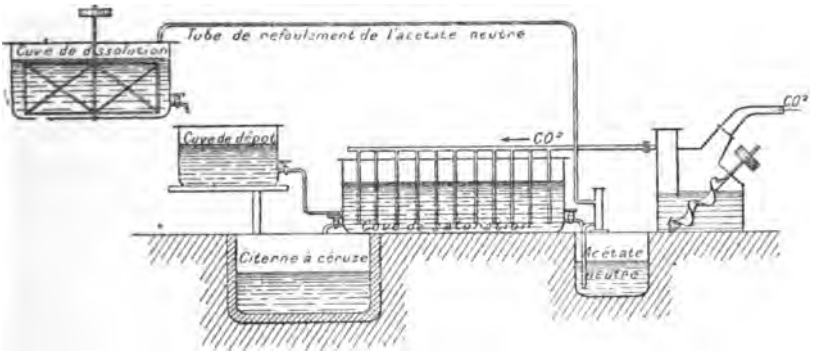


Fig. 137.

à chaux. Au bout de douze heures, la précipitation est complète. On laisse poser, la liqueur claire, marquant 12° B., est refoulée dans la cuve de dissolution et la bouillie de céruse est soutirée dans une citerne, lavée à l'eau, puis soumise aux mêmes traitements que la céruse obtenue par le procédé hollandais.

La céruse de Clichy est plus blanche, mais couvre moins que la céruse du procédé hollandais. En opérant à chaud avec des solutions plus concentrées et surtout, comme l'a fait M. Ozouf à Saint-Denis, en employant de l'acide carbonique pur résultant de la décomposition du bicarbonate de sodium, on obtient une céruse de même composition et de mêmes propriétés que la céruse obtenue par le procédé des fosses.

Procédé allemand. — De la litharge, humectée d'eau acidulée d'acide acétique ou d'une solution d'acétate de plomb, est étalée sur des tablettes en plomb disposées dans une grande chambre à parois goudronnées dans laquelle on fait arriver de l'acide carbonique humide produit par la combustion du coke ou du charbon de bois.

Le mélange de litharge et d'acide acétique devient rapidement blanc, la transformation de la litharge est complète et la céruse btenue possède les mêmes propriétés que celle préparée par le rocédé hollandais.

Blanc d'argent. — C'est un carbonate de plomb pur obtenu en précipitant à chaud une solution d'acétate de plomb par du carbonate de sodium.

Applications. — La céruse est employée dans la peinture à l'huile. Elle donne un blanc plus pur et plus opaque que le blanc de zinc, mais présente les inconvénients d'être toxique et de noircir très facilement sous l'influence des émanations sulfhydriques.

SULFATE DE PLOMB — SO^4Pb

Poudre blanche, cristallisable dans l'acide sulfurique bouillant, fusible au rouge en se décomposant partiellement, très peu soluble dans l'eau (0,003 p. 100), insoluble dans l'eau alcoolisée, un peu soluble dans les acides, tels que l'acide sulfurique (6 p. 100) et certaines dissolutions salines.

On l'obtient par l'action de l'acide sulfurique concentré et bouillant sur le plomb et, comme produit secondaire de diverses industries, telles que la fabrication de certains mordants d'alumine et de chrome.

Le sulfate de plomb remplace quelquefois la céruse dans ses applications en peinture.

ÉTAIN — Sn

État naturel. — Le seul minerai d'étain est l'oxyde d'étain ou *cassitérite*.

Propriétés. — Métal blanc, mou, très malléable, peu tenace, à cassure cristalline, fusible à 228°. Sa densité = 7.29. Sa chaleur spécifique = 0,05623.

Il est inaltérable dans l'air sec ou humide, mais s'oxyde à chaud. Il s'unit directement à la plupart des métalloïdes et des métaux.

L'acide sulfurique ne l'attaque pas à froid, mais l'oxyde vers 150° avec dégagement d'acide sulfureux et dépôt de soufre.

L'acide chlorhydrique concentré le dissout rapidement. L'acide azotique le transforme en acide métastannique insoluble. Les alcalis le dissolvent à chaud en le transformant en métastannates.

Métallurgie de l'étain.

La *cassitérite*, généralement associée à des pyrites de fer et de cuivre, des arséniures, de la blende et à une gangue quartzeuse, est d'abord bocardée, puis lavée sur des tables dormantes, soit directement, soit après grillage, dans le cas où elle renferme une trop forte proportion de pyrite de fer. Les métaux étrangers et particulièrement le fer se trouvent ainsi éliminés.

L'extraction de l'étain s'effectue ensuite par réduction, soit dans un four à manche, soit dans un four à réverbère.

Traitement au four à manche. — Le minerai, mélangé de charbon de bois, est chargé par le gueulard. L'étain réduit s'écoule dans un premier bassin destiné à retenir les scories, puis, par un orifice inférieur, passe dans un second bassin, d'où on le puise avec des cuillers pour le couler dans des moules. Les scories, renfermant encore 25 p. 100 d'étain, sont mélangées de scories de forge et fondues dans un petit four à manche. Le fer réduit la scorie d'étain et le métal fondu est recueilli à la base du four.

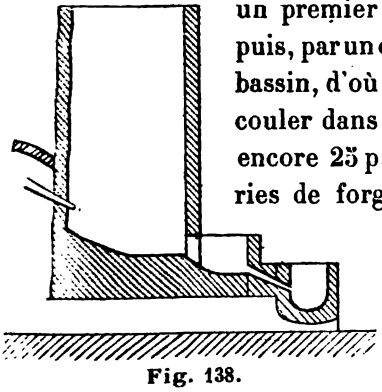


Fig. 138.

Traitement au four à réverbère. — Le minerai, mélangé avec de la houille et un peu de chaux pour faciliter la fusion de la gangue, est chargé sur la sole du four. On conduit le feu de façon à ce que la réduction de l'étain soit effectuée avant la fusion de la gangue, qui autre-

ment formerait avec l'oxyde d'étain un émail difficile à réduire. A l'aide d'un rable, on enlève les scories pâteuses et, quand l'opé-

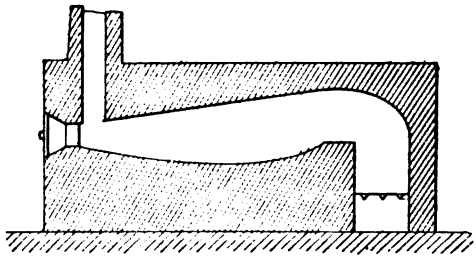


Fig. 139.

ration est terminée, on débouche un orifice pratiqué à la partie la plus basse de la sole qui amène l'étain fondu dans un bassin de réception.

Raffinage. — Les saumons d'étain sont disposés sur la sole légèrement inclinée d'un four à réverbère. On chauffe doucement. l'étain fond, vient se rendre dans une cavité ménagée à la partie la plus basse de la sole, puis, de là, dans un bassin extérieur où on l'agite avec des branches de bois vert. Les crasses remontent à la surface et l'étain est coulé en feuilles qui, roulées, constituent les *balles d'étain* du commerce.

Extraction de l'étain des vieux fers-blancs. — Les objets étant reliés au pôle positif d'une pile ou d'une dynamo sont plongés dans une solution de soude caustique. On emploie comme cathode une plaque d'étain sur laquelle le métal se dépose.

Alliages d'étain.

L'étain s'allie facilement à la plupart des métaux. Ses alliages les plus importants sont les alliages d'étain et de cuivre (page 279), d'étain et de plomb (page 365).

Allié au mercure, il sert à l'étamage des glaces. Une feuille d'étain est étendue sur la glace, qu'on recouvre d'une couche de mercure ; on chasse l'excès de mercure et, au bout de quelques jours, la glace est recouverte d'un amalgame adhérent formé de 4 parties d'étain et 1 partie de mercure.

L'alliage d'étain et de zinc, réduit en feuilles minces, est employé pour l'argenture en faux.

COMBINAISONS DE L'ÉTAIN AVEC LE CHLORE

CHLORURE STANNEUX — $SnCl^2$
(Sel d'étain.)

Propriétés. — Cristaux renfermant $2H^2O$, très solubles dans l'eau. Par addition d'un excès d'eau, sa solution se trouble et laisse déposer de l'oxychlorure d'étain ; une addition d'acide chlorhydrique empêche cette précipitation. Chauffé, il se décompose avec perte d'acide chlorhydrique. A l'air humide, il se transforme en un mélange de tétrachlorure et d'oxychlorure d'étain. Tous les agents oxydants ou chlorurants le transforment en chlorure stannique. Il possède des propriétés réductrices énergiques.

Préparation. — On l'obtient en faisant dissoudre, d'abord à froid, puis vers 70°, de l'étain dans de l'acide chlorhydrique. On fait évaporer dans des marmites en cuivre en présence de fragments d'étain métallique et, quand la liqueur marque 75° B., on l'abandonne à la cristallisation. Les eaux mères sont utilisées pour la fabrication de l'oxychlorure d'étain.

On l'obtient anhydre par l'action du gaz chlorhydrique sec sur de l'étain légèrement chauffé.

Applications. — Il est employé comme mordant et comme réducteur en teinture et en impression.

CHLORURE STANNIQUE — $SnCl^4$

Propriétés. — Liquide incolore ou légèrement jaunâtre, bouillant à 120°, fumant à l'air. Il forme avec l'eau divers hydrates dont le plus stable (oxymuriate d'étain) répond à la formule $SnCl^4,5H^2O$.

Préparation. — On l'obtient anhydre (*liqueur fumante Libavius*) par l'action du chlore en excès sur l'étain fondu.

L'*oxymuriate d'étain* s'obtient par l'action du chlore ou de l'acide azotique, additionné d'un peu d'acide chlorhydrique, sur

les eaux mères de cristallisation du chlorure stanneux. Par le refroidissement, la liqueur laisse déposer des cristaux jaunâtres d'oxymuriate d'étain.

Applications. — L'oxymuriate d'étain est employé en teinture comme mordant.

COMBINAISONS DE L'ÉTAIN AVEC L'OXYGÈNE

OXYDE STANNEUX — SnO

Il est noir verdâtre ou rouge suivant son mode de préparation. Il est insoluble dans l'eau et les solutions alcalines étendues, soluble dans les acides. Chauffé à l'air, il brûle et se transforme en oxyde stannique.

On l'obtient de couleur noire et amorphe, par ébullition de l'hydrate stanneux avec de l'eau; de nuance verte plus ou moins foncée et cristallisé, par l'action des alcalis ou d'une solution de chlorhydrate d'ammoniaque sur l'hydrate stanneux en excès; enfin, sous sa modification rouge, en précipitant une solution de chlorure stanneux par l'ammoniaque, faisant bouillir, puis soumettant le précipité à la dessiccation à une douce chaleur, il est peu stable et devient noir par le frottement.

HYDRATE STANNEUX — $Sn(OH)^2$

Il est blanc, insoluble dans les acides, les alcalis, la chaux, la baryte; la chaleur le transforme en oxyde anhydre.

On l'obtient par précipitation d'une solution de chlorure stanneux par l'ammoniaque ou le carbonate de sodium.

OXYDE STANNIQUE — SnO^2
(*Cassitérite.*)

Il est insoluble dans l'eau, indécomposable par la chaleur, facilement réductible par le charbon ou le cyanure de potassium.

On l'obtient amorphe, par calcination des hydrates stanniques

et, cristallisé, par décomposition au rouge du tétrachlorure d'étain par la vapeur d'eau.

La *potée d'étain* (mélange d'oxyde stannique et d'oxyde de plomb), employée dans la fabrication des émaux, s'obtient par calcination à l'air d'un alliage de 4 à 5 parties de plomb et 1 partie d'étain.

ACIDE STANNIQUE — $SnO(OH)^2$

Précipité gélatineux, soluble dans les acides, les alcalis étendus, l'ammoniaque.

On l'obtient par précipitation d'une solution de chlorure stannique par l'ammoniaque ou le carbonate de sodium ou d'une solution de stannate de sodium par l'acide chlorhydrique.

Stannates métalliques — $SnO(OM')^2$

Les stannates alcalins sont solubles dans l'eau et cristallisables, les autres sont insolubles et s'obtiennent par double décomposition.

STANNATES DE CHROME

Masse violette, employée, sous le nom de *laque minérale*, dans l'impression des papiers peints et la décoration de la porcelaine. On l'obtient par calcination au rouge blanc d'un mélange de 2 parties de sesquioxyde de chrome et 100 parties d'acide stannique.

Par calcination d'un mélange de 100 parties de bioxyde d'étain, 34 parties de craie, 3 parties de chromate de potassium, 5 parties de silice et 1 partie d'alumine, on obtient une masse rouge clair qui, lavée à l'acide chlorhydrique, devient rose et est employée, sous le nom de *pink-color*, dans la peinture de la faïence; après cuisson, elle devient rouge de sang.

POURPRE DE CASSIUS

Le pourpre de Cassius paraît être un mélange d'acide stannique et d'or très divisé. On le prépare en dissolvant 20 grammes d'or dans un mélange de 80 grammes d'acide chlorhydrique et

20 grammes d'acide azotique, on évapore à sec, on reprend le résidu par 750 grammes d'eau et on ajoute de la grenaille d'étain ; le poupre se dépose, on le lave à l'eau salée.

STANNATE DE SODIUM — $SnO(ONa)^2 + 3H^2O$

Cristaux blancs, solubles dans l'eau (61,3 p. 100 à + 20°), insolubles dans l'alcool.

On l'obtient en faisant bouillir de l'étain grenaillé avec une solution bouillante de soude caustique à 15° B., additionnée d'un peu d'azotite de sodium.

Quand la liqueur marque 30° B., on l'évapore à sec dans une marmite de fonte.

Le stannate de sodium est employé comme mordant en teinture et en impression

ACIDE MÉTASTANNIQUE — $Sn^5O^{11}H^2 + 4H^2O$

Poudre blanche, cristalline, insoluble dans l'eau et les acides étendus, soluble dans la potasse, insoluble dans l'ammoniaque.

On l'obtient par l'action de l'acide azotique concentré sur l'étain.

Métastannates — $Sn^5O^{11}M'^2 + 4H^2O$

Les métastannates alcalins sont solubles dans l'eau et incristallisables, les autres sont insolubles.

COMBINAISONS DE L'ÉTAIN AVEC LE SOUFRE

SULFURE STANNEUX — SnS

Poudre brun noirâtre, amorphe ou en lamelles cristallines d'un gris d'acier. Il est insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré.

On l'obtient par fusion d'un mélange de soufre et d'étain ou par l'action de l'acide sulfhydrique sur une solution acide de chlorure stanneux.

SULFURE STANNIQUE — SnS^2
(*Or mussif.*)

Paillettes jaune d'or, inattaquables par les acides excepté l'eau régale, solubles dans les alcalis et les sulfures alcalins avec formation de sulfostannates.

Pour le préparer, on broie un amalgame formé de 12 parties d'étain et 6 parties de mercure, avec 7 parties de soufre en fleur et 6 parties de sel ammoniac. On chauffe le tout dans des matras au bain de sable. Le sulfure et le chlorure de mercure sont entraînés par le sel ammoniac et l'or mussif reste dans le matras.

L'or mussif est employé pour le bronzage du bois et la coloration du laiton.

PLATINE

État naturel. — Le platine se rencontre, à l'état natif, en grains et pépites, dans des alluvions anciennes et dans certains filons quartzeux aurifères. Il n'est presque jamais pur et est toujours allié à des proportions variables d'iridium, de rhodium, de palladium, d'osmium, d'or, de cuivre, de fer.

Propriétés. — Métal blanc, brillant, mou, ductile, très malléable, très tenace, infusible dans les foyers ordinaires, mais facilement fusible au chalumeau oxhydrique. Sa densité = 21,5. Il est inaltérable dans l'air ou l'oxygène à toute température. Il absorbe et occlut facilement un grand nombre de gaz et de vapeurs. A l'état très divisé, sous forme d'éponge et surtout de noir de platine, il peut condenser jusqu'à 740 fois son volume d'hydrogène.

Les métalloïdes sont sans action sur lui à l'exception du chlore, du phosphore, de l'antimoine, de l'arsenic et du silicium. Les acides azotique, chlorhydrique, sulfurique ne l'attaquent pas, mais il se dissout facilement dans l'eau régale.

La potasse et surtout la lithine l'attaquent à chaud ; la soude et sans action sur lui.

La plupart des métaux forment avec lui des alliages plus ou moins fusibles.

Métallurgie du platine.

Le minerai de platine, séparé par des lavages à l'eau des sables qui l'accompagnent, est traité par l'eau régale (6 p. HCl + 1 p. AzO^3H). On chauffe, le platine et la plupart des métaux étrangers se dissolvent, tandis que l'osmiure d'iridium, le quartz, le fer chromé ou titané et le zircon restent insolubles. On évapore à consistance sirupeuse dans une cornue, de façon à recueillir l'acide osmique qui se dégage, on reprend par l'eau, et l'on porte le liquide à l'ébullition pour transformer le chlorure palladeux en chlorure palladique ; lorsque toute odeur de chlore a disparu, on précipite la liqueur par du chlorure d'ammonium. Il se forme un précipité plus ou moins rougeâtre, suivant la proportion d'iridium que contenait le minerai, formé d'un mélange de chloroplatinate et de chloroiridate d'ammonium, tandis que le palladium, le rhodium, le cuivre et le fer restent en solution à l'état de chlorures. Le précipité, recueilli, séché et soumis à la calcination laisse comme résidu le platine allié à l'iridium sous forme d'une masse spongieuse (*mousse de platine*). Pour les usages industriels, l'iridium n'est pas séparé du platine auquel il donne plus de dureté, d'élasticité et de résistance aux agents chimiques.

La mousse de platine est alors fortement comprimée dans un cylindre en bronze au moyen d'une presse hydraulique, puis martelée au rouge blanc. Grâce à la propriété que possède le platine de se souder à lui-même à chaud comme le fer, la mousse de platine se trouve ainsi transformée en platine métallique.

Procédé H. Deville et Debray. — Le minerai, additionné de 2 à 5 p. 100 de chaux, est introduit dans un four ou creuset formé de deux blocs de chaux vive, creusés d'une cavité hémisphérique, et chauffé par la flamme d'un chalumeau oxhydrique, L'or, le palla-

dium, le cuivre sont volatilisés, l'oxyde de fer forme avec la chaux impure une scorie fusible et le platine, allié à l'iridium et au rhodium, entre en fusion ; on le coule dans une lingotière en chaux et on l'affine par une deuxième fusion dans une atmosphère oxydante.

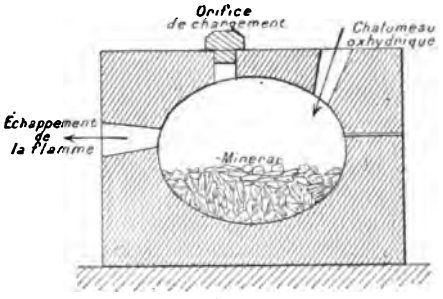


Fig. 140.

Applications. — Le platine est employé pour la fabrication des alambics pour la distillation de l'acide sulfurique, et d'un grand nombre d'ustensiles de chimie.

CHLORURE PLATINIQUE — $PtCl^4$

Masse brune, cristalline, déliquescente, très soluble dans l'alcool.

Les agents réducteurs le transforment en chlorure platineux $PtCl^2$.

Additionné de potasse et traité par l'alcool il se décompose avec une vive effervescence due à un dégagement d'acide carbonique et du platine très divisé, ou *noir de platine*, se dépose.

Le chlorure platinique s'obtient en dissolvant du platine dans de l'eau régale (2 p. HCl + 1 p. AzO^3H), on évapore à sec pour chasser l'excès d'acide, on reprend par l'eau et fait cristalliser.

PALLADIUM — Pd

Etat naturel. — Le palladium se rencontre, à l'état natif, dans le minerai de platine et certains sables aurifères.

Propriétés. — Métal blanc, aussi dur, mais moins ductile et plus facilement fusible que le platine. Sa densité = 11,8. Chauffé à l'air il s'oxyde, mais une température plus élevée décompose l'oxyde formé. Il possède, comme le platine, la propriété d'absorber divers gaz particulièrement l'hydrogène.

Les acides sulfurique et chlorhydrique l'attaquent peu à chaud, l'acide nitrique et surtout l'eau régale le dissolvent facilement.

Préparation. — On l'extrait des eaux mères de précipitation du chloroplatinate d'ammonium qui le renferment à l'état de chlorure palladeux. On évapore la liqueur, on neutralise par de la soude, puis on y ajoute du cyanure de mercure qui précipite le palladium à l'état de cyanure de palladium qu'on décompose par la chaleur.

COMBINAISONS DU PALLADIUM AVEC LE CHLORE

CHLORURE PALLADEUX — $PdCl^2$

Masse brun foncé, soluble dans l'eau.

On l'obtient en dissolvant le palladium dans de l'eau régale contenant un excès d'acide chlorhydrique.

CHLORURE PALLADIQUE — $PdCl^4$

Masse brun foncé, presque noire, que l'eau décompose en chlorure palladeux et chlore qui se dégage.

On l'obtient par l'action de l'eau régale sur le chlorure palladeux.

MÉTAUX HEXATOMIQUES

IRIDIUM — Ir

Etat naturel. — L'iridium se rencontre à l'état d'osmiure d'iridium dans le minerai de platine.

Propriétés. — Métal blanc d'acier, très dur, cassant à froid, malléable au rouge. Sa densité = 22,3. Il est inaltérable à l'air à toute température, insoluble dans tous les acides, difficilement soluble dans l'eau régale. Il est plus difficilement fusible que le platine. Additionné de phosphore, il fond au rouge blanc ; il en retient alors environ 7 p. 100 dont on le débarrasse en le chauffant au four électrique dans un creuset de chaux.

Applications — L'iridium ou plutôt les alliages de platine riches en iridium sont employés pour la confection de couteaux de balances de précision, de pôles positifs pour lampes à arcs, ou de points de contact d'appareils télégraphiques.

MOLYBDÈNE — Mo

État naturel. — Ses principaux minerais sont le sulfure de molybdène (*molybdénite*) et le molybdate de plomb (*mélinose*).

Propriétés. — Poudre grise, fusible dans la flamme du chalumeau oxhydrique, inaltérable à l'air à la température ordinaire. Au rouge, il donne du bioxyde brun MoO^2, puis de l'oxyde bleu Mo^2O^3 et, à une température plus élevée, de l'acide molybdique MoO^3.

L'acide chlorhydrique est sans action sur lui, l'acide sulfurique le transforme en bioxyde, l'acide azotique en acide molybdique.

Les alcalis même, en fusion, l'attaquent difficilement.

Préparation. — On l'obtient par réduction de l'acide molybdique ou du molybdate d'ammonium par l'hydrogène à haute température.

COMBINAISONS DU MOLYBDÈNE AVEC L'OXYGÈNE

ANHYDRIDE MOLYBDIQUE — MoO^3

Poudre blanche, fusible, volatile et sublimable, à peine soluble dans l'eau. Il se combine avec divers acides pour former des acides complexes solubles dans l'eau.

On l'obtient :

a. — Par grillage au rouge sombre du sulfure de molybdène naturel ; on reprend par de l'ammoniaque, on filtre et, par évaporation, on obtient des cristaux de molybdate d'ammonium qui, par calcination, donnent de l'acide molybdique.

b. — Par fusion du molybdate de plomb naturel avec du flux

noir et du soufre ; on reprend par l'eau qui dissout le sulfomolybdate de potassium formé qu'on décompose par de l'acide chlorhydrique. Il se précipite du sulfure de molybdène qui, projeté par petites portions dans de l'acide nitrique, se transforme en anhydride molybdique qu'on lave à l'eau et fait sécher (Vœhler).

ACIDE MOLYBDIQUE — $MoO^2(OH)^2$

Masse cristalline jaune, presque insoluble dans l'eau. Il forme avec les bases des sels, de composition souvent très complexe, résultant d'une condensation de plusieurs molécules d'acide molybdique.

On l'obtient par l'action de l'acide nitrique sur le molybdate de magnésium.

Molybdates métalliques.

Les molybdates alcalins sont solubles dans l'eau et les acides, les autres sont en général peu solubles.

Les agents réducteurs les colorent de diverses nuances par suite d'une réduction de l'acide molybdique.

Ils forment avec l'acide phosphorique, en présence des bases alcalines autres que la soude et la lithine, un précipité jaune de phosphomolybdate. $2\ (MoO^3)^{10}Ph,O^4M'^3$.

Le molybdate ordinaire d'ammonium $Mo^7O^{24}(AzH^4)^6 + 4H^2O$ est en cristaux incolores quelquefois teintés en bleu quand la cristallisation s'effectue en présence de matières réductrices.

Une ébullition prolongée avec l'eau le décompose en molybdate acide.

On l'obtient par évaporation d'une solution d'acide molybdique dans l'ammoniaque.

Le molybdate ordinaire de potassium $Mo^7O^{24}K^6 + 4H^2O$ est en cristaux incolores que l'eau décompose lentement en trimolybdate peu soluble et molybdate neutre.

On l'obtient par évaporation à sec d'une solution d'acide molyd-

dique dans du carbonate de potassium. On reprend le résidu par une quantité d'eau bouillante exactement nécessaire pour le dissoudre et on abandonne la liqueur au refroidissement.

COMBINAISONS DU MOLYBDÈNE AVEC LE SOUFRE

BISULFURE DE MOLYBDÈNE — MoS^2

(*Molybdénite.*)

On le rencontre dans la nature en cristaux gras au toucher. Chauffé à l'air, il se transforme en acide molybdique et acide sulfureux.

TRISULFURE DE MOLYBDÈNE — MoS^3

Poudre noire, soluble dans les sulfures alcalins avec formation de sulfomolybdates solubles dans l'eau en rouge.

On l'obtient par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une solution d'un molybdate alcalin additionnée d'acide chlorhydrique.

TUNGSTÈNE — Tu

Ses principaux minerais sont le *wolfram* ou tungstate ferroso-manganeux et le *scheelite* ou tungstate de calcium.

Le tungstène se présente sous forme d'une poudre cristalline gris d'acier, fusible au chalumeau oxhydrique. Par l'action de l'acide azotique, de l'eau régale ou de l'air au rouge il se transforme en anhydride tungstique.

On l'obtient par réduction de l'anhydride tungstique par le charbon ou l'hydrogène au rouge.

L'*anhydride tungstique* (TuO^3) est une poudre jaune, fusible au rouge blanc, insoluble dans l'eau. On l'obtient par l'action de l'acide chlorhydrique ou de l'acide nitrique sur le wolfram ou le scheelite; le résidu est dissous dans l'ammoniaque et le tungstate acide d'ammonium obtenu est décomposé par la chaleur. Il forme avec l'eau deux hydrates :

L'*acide tungstique* TuO^4H^2, sous forme d'une poudre jaune insoluble dans l'eau, dont les sels sont insolubles à l'exception des sels alcalins et de magnésium.

L'*acide métatungstique* ($Tu^4O^{13}H^2 + 8H^2O$), cristallisé, soluble dans l'eau, formant avec les bases des sels solubles.

OSMIUM — Os

L'osmium se rencontre à l'état d'osmiure d'iridium dans la mine de platine.

Il se présente sous forme d'une poudre cristalline plus dense et moins fusible que le platine. Calciné à l'air ou traité par l'acide nitrique, il se transforme en anhydride osmique.

On l'obtient par calcination à l'air du sulfure d'osmium ; il est pulvérulent, on le dissout dans l'étain ou le zinc en fusion d'où il cristallise par le refroidissement.

L'*acide osmique* ou *peroxyde d'osmium* OsO^4 s'obtient dans la fabrication du platine en recueillant les produits de la distillation de l'eau régale ayant servi à l'attaque du minerai. Par évaporation l'acide osmique se dépose en cristaux volumineux, solubles dans l'eau, fusibles à 40°, bouillant vers 100°. Ses vapeurs sont vénéneuses. C'est un oxydant très énergique.

CHIMIE ORGANIQUE

OU

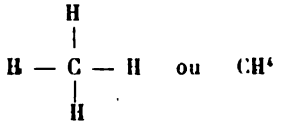
CHIMIE DES COMBINAISONS DU CARBONE

Le carbone ne possède, à l'état de liberté, que de faibles affinités chimiques ; il est incapable de s'unir directement avec la plupart des éléments et ne forme de combinaisons avec l'hydrogène, l'oxygène et le soufre qu'à des températures élevées.

Le carbone libre doit représenter une molécule très condensée dont tous les atomes se saturent réciproquement. Sous l'influence de températures élevées, cette modécule complexe se dissocie et les atomes de carbone, devenus libres, peuvent alors se combiner avec divers éléments pour donner naissance à diverses combinaisons, mais de constitution simple en raison de la haute température à laquelle elles ont pris naissance.

Le carbone étant tétratomique, ses atomicités pourront être satisfaites par son union avec :

1° Quatre molécules d'un corps monoatomique tel que l'hydrogène, comme dans le méthane.



ou CH^4

2° Deux molécules d'un corps diatomique, tel que l'oxygène, comme dans l'anhydride carbonique $O = C = O$ ou CO^2.

3° Une molécule d'un corps triatomique, tel que l'azote et une molécule d'un corps monoatomique, tel que l'hydrogène, comme dans l'acide cyanhydrique $H - C \equiv Az$.

Le nombre de composés ainsi formés est nécessairement très limité, mais, par la propriété remarquable que possèdent les atomes de carbone de pouvoir se souder les uns aux autres, le nombre de composés auxquels le carbone peut donner naissance est, pour ainsi dire, indéfini.

Soient, par exemple, deux molécules de méthane

$$2\,(CH^4) \quad \text{ou} \quad 2\,H - \overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C}} - H$$

dont on élimine 1, 2, 3 atomes d'hydrogène, les restes

$$H - \overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C}} - \quad , \quad - \overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C}} - \quad , \quad H - \overset{\overset{|}{}}{\underset{\underset{|}{}}{C}} -$$

posséderont 1, 2, 3 atomicités libres par lesquelles alors les deux atomes de carbone pourront se souder l'un à l'autre pour former de nouveaux hydrocarbures, tels que :

l'éthane $H - \overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C}} - \overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C}} - H$ ou $CH^3 - CH^3$ ou C^2H^6

l'éthylène $\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C}} = \overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C}}$ ou $CH^2 = CH^2$ ou C^2H^4

l'acétylène $H - C \equiv C - H$ ou $CH \equiv CH$ ou C^2H^2

Des hydrocarbures, renfermant 3, 4, 5 atomes de carbone, peuvent également être conçus comme formés par le même mécanisme.

Si, par exemple, à trois molécules de méthane

$$3\,(CH^4) \quad \text{ou} \quad 3 \quad H-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C}}-H \;,$$

On retranche :

1° Deux atomes d'hydrogène à l'une et un seul atome à chacune des deux autres, on aura :

$$\text{le propane} \quad H-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C}}-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C}}-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C}}-H \quad \text{ou} \quad CH^3-CH^2-CH^3 \quad \text{ou} \quad C^3H^8$$

2° Deux atomes d'hydrogène à chacune d'elles, on aura :

$$\text{le triméthylène} \quad \begin{array}{c} H-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}-H \\ \diagdown\;\diagup \\ C \\ \diagup\;\diagdown \\ H \quad H \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{c} CH^2-CH^2 \\ \diagdown\;\diagup \\ CH^2 \end{array} \quad \text{ou} \quad C^3H^6$$

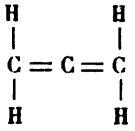
3° Un atome d'hydrogène à l'une, deux atomes à la seconde, trois atomes à la troisième, on aura :

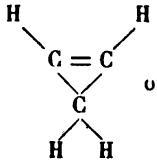
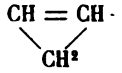
$$\text{le propylène} \quad H-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C}}-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}=\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C}} \quad \text{ou} \quad CH^3-CH=CH^2 \quad \text{ou} \quad C^3H^6$$

de même composition, mais de constitution différente et, par conséquent, *isomère* de l'hydrocarbure précédent.

Si enfin, à trois molécules de méthane on enlève huit atomes d'hydrogène, on aura trois hydrocarbures C^3H^4 de même composition, mais isomères, c'est-à-dire de constitution différente.

a $$H-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C}}-C\equiv CH \quad \text{ou} \quad CH^3-C\equiv CH \quad \text{ou} \quad C^3H^4$$

b.  ou $CH^2 = C = CH^2$ ou C^3H^4

c.  ou  ou C^3H^4

Par condensation d'un nombre de molécules de méthane supérieur à trois, on obtiendrait des hydrocarbures renfermant un nombre d'atomes de carbone de plus en plus grand et comme les différents modes d'union de ces atomes de carbone deviendront en même temps plus considérables, le nombre d'isomères possibles, pour un même hydrocarbure, s'accroîtra également.

Dans les hydrocarbures ainsi constitués, on peut observer que les atomes de carbone sont, tantôt réunis les uns aux autres par une seule atomicité, tantôt par deux ou trois atomicités.

Les molécules, dont les atomes de carbone ne sont réunis l'un à l'autre que par une seule atomicité, sont dites *saturées*, c'est-à-dire qu'elles ne peuvent donner de produits d'*addition* et ne sont susceptibles d'être modifiées que par *substitution*, tel est l'éthane $CH^3 — CH^3$. Les molécules au contraire dont les atomes de carbone sont reliés par deux ou trois atomicités, pourront s'unir directement avec un certain nombre d'éléments ou de radicaux mono ou polyatomiques pour être transformées en molécules saturées; ces molécules seront dites molécules *polyatomiques* et leur atomicité sera égale au double du nombre de liaisons supplémentaires. Tels sont :

l'éthylène	$CH^2 = CH^2$	qui est	diatomique
l'allylène	$CH^3 — C \equiv CH$		tétratomique
le diallyle	$CH^2 = CH — CH^2 — CH = CH^2$		tétratomique
la benzine	$\begin{matrix} CH — CH = CH \\ \| \qquad\qquad \| \\ CH — CH = CH \end{matrix}$		héxatomique

Mais il est à observer que certains de ces hydrocarbures, quoique polyatomiques, fonctionnent souvent comme des hydrocar-

bures saturés, les doubles liaisons qui réunissent leurs atomes de carbone ne pouvant, dans la plupart des cas, être rompues.

Dans tout hydrocarbure, de nombreuses modifications peuvent donc être apportées par introduction dans sa molécule par voie d'addition ou de substitution :

1° D'éléments monoatomiques, comme le chlore, le brome, l'iode, le sodium, etc.

Ainsi :

Par substitution d'un atome de brome ou de sodium dans l'éthane $CH^3 — CH^3$, on obtiendra :

le bromure d'éthyle $CH^3—CH^2Br$
le sodium éthyle $CH^3—CH^2Na$

Par addition de 2 atomes de chlore à l'éthylène $CH^2 = CH^2$, on aura :

le bichlorure d'éthylène $CH^2Br—CH^2Br$

La substitution d'un atome de brome à un atome d'hydrogène dans le propylène $CH^3 — CH = CH^2$, donnera :

le propylène bromé $CH^3—CBr = CH^2$

Comme, en outre, ces additions ou substitutions peuvent porter, soit sur un même groupe hydrocarburé, soit sur des groupes différents, les combinaisons obtenues pourront ne pas être identiques, mais isomériques, tels sont, par exemple :

le bichlorure d'éthylène $CH^2Cl—CH^2Cl$
et le bichlorure d'éthylidène $CH^3—CHCl^2$

ou encore :

le propylène bromé α $CH^3—CBr = CH^2$
le propylène bromé β $CH^3—CH = CHBr$
et le bromure d'allyle $CH^2Br—CH = CH^2$

Les mêmes isoméries se retrouveront dans tous les produits de substitution, quel que soit l'élément substitué.

2° D'éléments polyatomiques comme l'oxygène, le soufre.

Ainsi :

Par substitution d'une molécule d'oxygène à deux atomes d'hy-

drogène dans l'éthane $CH^2—CH^3$ ou le propylène $CH^2 = CH—CH^3$, on obtiendra :

l'aldéhyde $CH^3—COH$
l'acroléine $CH^2 = CH—COH$

3° De groupes d'atomes ou *radicaux*, d'atomicité égale au nombre d'atomes d'hydrogène substitués.

Ces *radicaux* peuvent être considérés comme les *restes* résultant de la soustraction à une combinaison dont tous les atomes de carbone sont saturés, d'un ou de plusieurs éléments. Ces restes ou radicaux possèdent alors une atomicité égale à l'atomicité des éléments ou des groupes d'éléments qui ont été soustraits.

Tels sont :

l'oxhydryle	$(OH)'$	représentant une	molécule d'eau	H^2O	moins	H
l'amidogène	$(AzH^2)'$	—	d'ammoniaque	AzH^3	—	H
le méthyle	$(CH^3)'$	—	de méthane	CH^4	—	H
l'éthyle	$(C^2H^5)'$	—	d'éthane	C^2H^6	—	H
l'azotyle	$(AzO^2)'$	—	d'acide azotique	$AzO^2(OH)$	—	(OH)
le nitrosyle	$(AzO)'$	—	d'acide azoteux	$AzO(OH)$	—	(OH)
l'imidogène	$(AzH)''$	—	d'ammoniaque	AzH^3	—	H^2
le sulfuryle	$(SO^2)''$	—	d'acide sulfurique	$SO^2(OH)^2$	—	$(OH)^2$
le glycéryle	$(C^3H^5)'''$	—	de propane	C^3H^8	—	H^3
Etc.						

Ces radicaux, substitués, soit seuls, soit simultanément avec des éléments mono ou polyatomiques, à l'hydrogène des hydrocarbures, donneront, d'après les mêmes principes que précédemment, des composés tels que :

l'alcool $CH^3 — CH^2(OH)$
l'acide acétique $CH^3 — CO(OH)$
l'éthylamine $CH^3 — CH^2(AzH^2)$
la diéthylamine $\left.\begin{matrix} CH^3 — CH^2 \\ CH^3 — CH^2 \end{matrix}\right\rangle (AzH)$

les alcools amyliques $\left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\right\rangle CH — CH^2 — CH^2(OH) \\ \left.\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\right\rangle C(OH) — CH^2 — CH^3 \end{matrix}\right.$

A l'aide de formules ainsi développées on peut donc se rendre

compte de la constitution d'un corps, de son état de saturation, du nombre d'isomères qu'il peut avoir et enfin de sa fonction chimique d'où dépendent certaines propriétés fondamentales qui lui sont communes avec tous les corps présentant une constitution semblable. Mais il est bien entendu toutefois que ces formules ne préjugent en rien de la structure réelle de la molécule du corps et ne sont qu'un mode graphique de représentation de ces molécules conforme avec les faits révélés par l'expérience.

Les combinaisons du carbone peuvent être divisées en deux grandes classes :

La *série grasse* et la *série aromatique.*

La *série grasse* comprend les dérivés du méthane CH^4, caractérisés par :

1° Leur structure en chaîne ouverte ou acyclique.

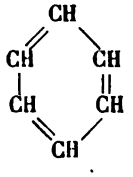
$$CH^3 — CH^2 — CH^2 — CH^2 — CH^2 — CH^3$$

2° Leur facile transformation en dérivés plus simples par l'action des divers agents chimiques.

3° La formule générale $C^n R^{2n+2}$ par laquelle ils peuvent être représentés lorsqu'ils sont saturés.

La *série aromatique* comprend les dérivés de la benzine $C^6 H^6$, caractérisés par :

1° Leur structure en chaîne fermée ou cyclique.



2° Leur très grande stabilité à l'égard des divers agents chimiques.

3° La formule générale $C^n R^{2n}$ par laquelle ils peuvent être représentés lorsqu'ils sont saturés.

SÉRIE GRASSE

GÉNÉRALITÉS

HYDROCARBURES

Les hydrocarbures de la série grasse peuvent être divisés en plusieurs séries suivant le rapport du nombre d'atomes d'hydrogène et de carbone qu'ils renferment.

PREMIÈRE SÉRIE. — **Hydrocarbures forméniques ou saturés** — $C^n H^{2n+2}$

Propriétés. — Ils ne donnent dans aucun cas de produits d'addition et ne peuvent être modifiés que par substitution. Ils présentent une très grande résistance à l'action des divers agents chimiques tels que les acides sulfurique, chromique, mais sont attaquables par le chlore ou le brome, surtout au soleil. Il se forme d'abord des produits de substitution monochlorés et monobromés $C^nH^{2n+1}Cl$ et $C^nH^{2n+1}Br$ identiques aux chlorures et bromures alcooliques, puis des produits de substitution plus avancés.

L'acide azotique est à peu près sans action sur eux, cependant, par voie détournée, ils peuvent fournir des dérivés nitrés.

Modes de formation. — Ils prennent naissance :

Par distillation sèche d'un grand nombre de matières organiques.

Par l'action de l'acide iodhydrique en grand excès à 280° sur la plupart des matières organiques.

Par l'action du zinc ou du sodium sur les iodures alcooliques.

$$2(CH^3I) + Zn = CH^3—CH^3 + ZnI^2$$

Par l'électrolyse des solutions des sels alcalins des acides gras.

On les rencontre dans les pétroles d'Amérique.

Dérivés nitrés. — Ils résultent de la substitution d'une molécule du radical $\left(Az \left\langle \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}\right.\right)$ ou $(AzO^2)'$ à un atome d'hydrogène dans un hydrocarbure saturé.

Ils peuvent être *primaires*, *secondaires* ou *tertiaires*, selon que la substitution a lieu dans un groupe CH^3, CH^2 ou CH. Tels sont :

Le nitrobutane primaire $(CH^3)^2 = CH—CH^2(AzO^2)$
— secondaire $CH^3—CH(AzO^2)—CH^2—CH^3$
— tertiaire $(CH^3)^3 \equiv C(AzO^2)$

Ils sont très stables et bouillent sans décomposition.

On les obtient par l'action des dérivés monobromés ou monoiodés des hydrocarbures sur le nitrite d'argent.

$$H—CH^2I + AzO^2Ag = H—CH^2(AzO^2) + AgI$$

Acides nitroliques. — Ils dérivent des dérivés nitrés primaires par substitution du radical $(Az.\ OH)''$ à H^2, dans le groupe $CH^2\ (AzO^2)$.

Ils sont solides, décomposables par la chaleur, ils possèdent des propriétés acides et se dissolvent en rouge dans les alcalis.

On les obtient par l'action de l'acide nitreux (nitrite de potassium en solution et acide sulfurique) sur les dérivés nitrés primaires.

$$CH^3—CH^2(AzO^2) + AzO.OH = CH^3—C\ (Az.OH)(AzO^2) + H^2O$$

Nitrols. — Ils dérivent des dérivés nitrés secondaires par substitution du radical $(AzO)'$ à H dans le groupe $CH\ (AzO^2)$.

Ils sont solides, insolubles dans les alcalis, fusibles en un liquide bleu, solubles en bleu dans l'alcool.

On les obtient par l'action de l'acide nitreux (azotite de potassium en solution et acide sulfurique) sur les dérivés nitrés secondaires.

$$CH^3—CH^2—CH(AzO^2)—CH^3 + AzO.OH =$$
$$CH^3—CH^2—C(AzO)(AzO^2) — CH^3 + H^2O$$

DEUXIÈME SÉRIE. — **Hydrocarbures éthyléniques ou oléfines** — C^nH^{2n}

Propriétés. — Par oxydation ils donnent des acétones, des aldéhydes et des acides renfermant le même nombre d'atomes de

carbone, mais qu'une oxydation plus avancée peut transformer en acides oxalique, formique, carbonique.

Ils s'unissent directement aux halogènes pour former des bichlorures, bibromures, biiodures $C^nH^{2n}Cl^2$, $C^nH^{2n}Br^2$... qui, traités par la potasse alcoolique, perdent HCl ou HBr en donnant naissance à un dérivé monochloré ou monobromé $C^nH^{2n-1}Br$, capable de fixer de nouveau 2 Cl ou 2 Br pour former un bichlorure ou bibromure monochloré ou monobromé $C^nH^{2n-1}Br.Br^2$ sur lequel les mêmes transformations peuvent être effectuées.

Ils s'unissent directement aux hydracides pour former des combinaisons qui, à l'exception de celles fournies par l'éthylène, sont isomériques et non identiques avec les dérivés monochlorés ou monobromés de la série saturée, l'atome de chlore, de brome ou d'iode de l'hydracide se portant toujours sur l'atome de carbone le moins hydrogéné.

Ainsi l'iodhydrate d'éthylène $CH^2.H — CH^2.I$ est identique avec l'éthane monoiodé ou iodure d'éthyle $CH^3 — CH^2.I$, tandis que l'iodhydrate de propylène ou iodure d'isopropyle $CH^3.H — CH.I — CH^3$ est isomérique avec le propane monoiodé ou iodure de propyle $CH^3 — CH^2 — CH^2I$.

Ils s'unissent directement à l'acide hypochloreux Cl.OH pour former des chlorhydrines de glycols $CH^2.Cl — CH^2.OH$.

Ils se combinent avec l'acide sulfurique et l'anhydride sulfurique.

Modes de formation. — On les obtient :

Par l'action de la chaleur sur un grand nombre de matières organiques.

Par déshydratation des alcools correspondants :

$$C^5H^{11}.OH = C^5H^{10} + H^2O$$

Par l'action de la potasse alcoolique sur les dérivés monochlorés ou monobromés des hydrocarbures saturés :

$$C^2H^7I + K.OH = C^2H^6 + KI + H^2O$$

TROISIÈME SÉRIE. — **Hydrocarbures acétyléniques** — C^nH^{2n-2}

Propriétés. — Ils peuvent donner, par oxydation, des acides renfermant un même nombre d'atomes de carbone, mais, en général, l'oxydation va plus loin et il se forme des acides formique et carbonique. Ils peuvent s'unir à 2 ou 4 atomes de chlore ou de brome ainsi qu'à 1 ou 2 molécules d'un hydracide ou d'acide hypochloreux.

L'acétylène et ses homologues supérieurs, renfermant le groupement $(CH = C)'$, précipitent les solutions ammoniacales de cuivre et d'argent.

Modes de formation. — Ils prennent naissance :

Par l'action prolongée de la potasse alcoolique sur les bibromures des carbures éthyléniques :

$$C^3H^6Br^2 + 2KOH = C^3H^4 + 2KBr + 2H^2O$$

Par l'action de la potasse alcoolique sur les dérivés chlorés des acétones :

$$CH^3—CCl^2—CH^3 + 2KOH = CH^3—C \equiv CH + 2KCl + 2H^2O$$

QUATRIÈME ET CINQUIÈME SÉRIES

C^nH^{2n-4} et C^nH^{2n-6}

Ces hydrocarbures sont hexatomiques et octatomiques et possèdent, comme les carbures acétyléniques, la propriété de précipiter les solutions ammoniacales métalliques. Ils sont peu connus.

ALCOOLS

Les alcools dérivent des hydrocarbures par substitution d'une ou plusieurs molécules d'oxhydryle (OH) à un ou plusieurs atomes d'hydrogène.

Leur propriété essentielle est de s'unir aux acides pour former des éthers avec élimination d'eau :

$$C^2H^5.OH + CH^3—CO.OH = CH^3—CO.O(C^2H^5) + H^2O$$
$$C^2H^5.OH + HCl = C^2H^5.Cl + H^2O$$

Leur saturation est la même que celle des hydrocarbures d'où ils dérivent.

L'alcool $CH^3—CH^2,OH$, dérivant du carbure $CH^3 — CH^3$. est saturé. L'alcool $CH^2 = CH—CH^2.OH$, dérivant du carbure $CH^2 = CH—CH^3$ est non saturé ou incomplet.

D'après le nombre d'oxhydryles introduits dans un même hydrocarbure, l'alcool est *monoatomique*, *diatomique*, *triatomique*...

Ainsi :

l'alcool $CH^3—CH^2.OH$ est monoatomique
— $CH^2.OH—CH^2.OH$ est diatomique
— $CH^2.OH—CH.OH—CH^2.OH$ est triatomique

Selon leur constitution, résultant de la substitution d'une molécule d'oxhydryle (OH) à un atome d'hydrogène d'un groupe CH^3,CH ou CH d'un hydrocarbure, les alcools présentent des propriétés différentes ; de là trois classes d'alcools.

Lorsque le groupe alcoolique est représenté par :

$CH^2.OH$,	l'alcool est	*primaire*
CH.OH,	—	*secondaire*
C.OH,	—	*tertiaire*

ALCOOLS MONOATOMIQUES

Alcools primaires.

Propriétés. — Les oxydants les transforment d'abord en aldéhyde,

$$CH^3—CH^2.OH + O = CH^3—CHO + H^2O$$

puis en acide.

$$CH^3—CH.O + O = CH^3—CO.OH$$

Avec la potasse fondante on obtient directement l'acide correspondant :

$$CH^3—CH^2.OH + KOH = CH^3—CO.OK + 2H^2$$

Par hydrogénation (IH à 280°) ils donnent l'hydrocarbure sature correspondant.

Le potassium et le sodium les transforment en alcoolates, décomposables par l'eau.

$$CH^3 — CH^2.OH + Na = CH^3 — CH^2.ONa + H$$

Avec le chlore et le brome, ils donnent d'abord une aldéhyde, puis divers produits chlorés et bromés.

Les agents déshydratants les transformen en carbures d'hydrogène.

Modes de formation. — Ils prennent naissance :

Par hydrogénation, au moyen de l'amalgame de sodium, des aldéhydes.

$$CH^3 — CHO + H^2 = CH^3 — CH^2.OH$$

Par transformations successives des hydrocarbures saturés en dérivés monochlorés, monobromés, ou monoiodés, puis transformation de ces dérivés en éthers composés et saponification des éthers ainsi obtenus.

$$CH^3—CH^2—CH^3 + {}^2Cl = CH^3—CH^2—CH^2Cl + HCl$$
$$CH^3—CH^2—CH^2Cl + C^2H^3KO^2 = C^2H^3(CH^3—CH^2—CH^2)O^2 + KCl$$
$$C^2H^3(CH^3—CH^2—CH^2)O^2 + KOH = C^2H^3KO^2 + CH^3—CH^2—CH^2.OH$$

Par hydrogénation des monochlorhydrines des glycols.

$$CH^2.Cl — CH^2.OH + H^2 = CH^3—CH^2.OH + HCl$$

Alcools secondaires.

Propriétés. — Ils se distinguent des alcools primaires par les réactions suivantes :

Par oxydation, ils donnent une acétone renfermant le même nombre d'atomes de carbone,

$$CH^3—CH.OH—CH^3 + O = CH^3—CO—CH^3 + H^2O$$

puis de l'acide carbonique et des acides moins riches en carbone.

Le chlore et le brome les transforment en acétones chlorées et bromées, en même temps que l'hydracide formé réagit sur l'alcool et l'éthérifie.

Modes de formation. — Ils prennent naissance :

Par combinaison des hydracides avec les carbures éthyléniques (à l'exception de l'éthylène qui donne de l'alcool ordinaire), transformation du chlorure, bromure, iodure secondaire formé en éther composé et saponification de ce dernier :

$$CH^3-CH = CH^2 + IH = CH^3-CHI-CH^3$$
$$CH^3-CHI-CH^3 + C^2H^3AgO^2 = C^2H^3(CH^3-CH-CH^3)O^2 + AgI$$
$$C^2H^3(CH^3-CH-CH^3)O^2 + KOH = C^2H^3KO^2 + CH^3-CH.OH - CH^3$$

Par l'action de l'acide sulfurique concentré sur les carbures éthyléniques (à l'exception de l'éthylène) et saponification de éther sulfurique acide ainsi obtenu.

Par hydrogénation des acétones, en présence d'eau, au moyen de l'amalgame de sodium ou du sodium:

$$CH^3-CO-CH^3 + H^2 = CH^3-CH.OH-CH^3$$

Alcools tertiaires.

Propriétés. — Ils se distinguent des alcools primaires et secondaires par la réaction suivante :

Par oxydation, leur molécule se scinde en donnant surtout naissance à des acides carbonique, formique, acétique sans formation d'aldéhyde ou d'acétone.

Modes de formation. — On les obtient :

Par l'action d'un chlorure d'acide sur un composé organométallique ; le tout se prend en une masse cristalline qu'on décompose par l'eau.

$$CH^3-COCl + (CH^3)^2Zn = ZnO + \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\Big\rangle CCl-CH^3$$

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\Big\rangle CCl-CH^3 + H^2O = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\Big\rangle C.OH-CH^3 + HCl$$

DIAGNOSE DES ALCOOLS PRIMAIRES, SECONDAIRES ET TERTIAIRES

Méthode de M. Meyer. — Distiller l'iodure de l'alcool (0 gr. 3 à 0 gr. 5) avec le double de son poids d'azotite d'argent mélangé de sable. La première réaction accomplie, on distille. Le produit distillé est agité avec 3 fois son volume d'une solution concentrée d'azotite de potassium additionnée de potasse. On étend d'eau et ajoute peu à peu de l'acide sulfurique étendu. S'il se produit une coloration :

rouge, l'alcool est primaire ;
bleue, l'alcool est secondaire ;
absence de coloration, l'alcool est tertiaire.

Méthode de M. Menschutkin. — Mettre l'alcool en présence de baryte.

Les alcools primaires et secondaires la dissolvent, tandis qu'elle est insoluble dans les alcools tertiaires.

Méthode de M. Chancel.— Traiter 1$^{c.c.}$ de l'alcool par de l'acide nitrique, ajouter de l'eau puis de l'éther. Après agitation, on décante l'éther qu'on fait évaporer dans un verre de montre et le résidu est dissous dans l'alcool et additionné de quelques gouttes de potasse alcoolique. Si l'alcool est secondaire on obtient un résidu de petits cristaux jaunes, tandis qu'avec les alcools primaires le résidu est amorphe.

Méthode de MM. Hell et Urech. — Traiter l'alcool anhydre en présence de sulfure de carbone par le brome.

Avec les alcools tertiaires on constate la formation d'une certaine quantité d'acide sulfurique qui, au contraire, ne se forme pas avec les alcools primaires et secondaires.

ALCOOLS DIATOMIQUES. — (*Glycols.*)

Propriétés. — Ils possèdent deux fois la fonction alcool.

Ils peuvent être :

Biprimaires	s'ils renferment	deux groupes $CH^2.OH$
Primaires-secondaires	—	un groupe $CH^2.OH$ et un groupe $CH.OH$
Bisecondaires	—	deux groupes $CH.OH$
Primaires-tertiaires	—	un groupe $CH^2.OH$ et un groupe $C.OH$

. . . . . .

Leurs propriétés sont à peu près les mêmes que celles des alcools monoatomiques, mais toutes les réactions auxquelles ceux-ci donnent naissance, peuvent, dans les glycols, être effectuées deux fois, de là la formation de nombreux composés à fonction mixte tels que : alcools-aldéhydes, alcools-éthers, etc... suivant la

transformation que l'on a fait subir à l'une seulement des fonctions alcooliques.

Ils peuvent ainsi donner naissance :

Par l'action des acides, à deux séries d'éthers :

$$CH^2.OH - CH^2.OH + C^2H^4O^2 = CH^2\,(C^2H^3O^2) - CH^2.OH + H^2O$$
$$CH^2.OH - CH^2.OH + 2C^2H^4O^2 = CH^2\,(C^2H^3O^2) - CH^2\,(C^2H^3O^2) + 2H^2O$$

ou

$$CH^2.OH - CH^2OH + HCl = CH^2.Cl - CH^2.OH + H^2O$$
$$CH^2.OH - CH^2.OH + 2HCl = CH^2.Cl - CH^2.Cl + 2H^2O$$

Par déshydratation, à des anhydrides :

$$CH^2.OH - CH^2.OH = \begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix} \Big\rangle O + H^2O$$

ou à des glycols condensés formés par l'union de deux ou plusieurs molécules de glycol avec élimination d'une ou plusieurs molécules d'eau :

$$2(CH^2.OH - CH^2.OH) = \begin{matrix} CH^2.OH - CH^2 \\ CH^2.OH - CH^2 \end{matrix} \Big\rangle O + H^2O$$

$$3(CH^2.OH - CH^2.OH) = \begin{matrix} CH^2.OH - CH^2 \\ \\ \\ CH^2.OH - CH^2 \end{matrix} \begin{matrix} \Big\rangle O \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ \Big\rangle O \end{matrix} + 2H^2O$$

Par oxydation à :

une aldéhyde-alcool :

$$CH^2.OH - CH^2.OH + O = CHO - CH^2.OH + H^2O$$

un acide alcool :

$$CH^2.OH - CH^2.OH + O^2 = CO.OH - CH^2.OH + H^2O$$

une dialdéhyde :

$$CH^2.OH - CH^2.OH + O^2 = CHO - CHO + 2H^2O$$

une aldéhyde-acide :

$$CH^2.OH - CH^2.OH + O^2 = CHO - CO.OH + 2H^2O$$

un acide bibasique :

$$CH^2.OH - CH^2.OH + O^4 = CO.OH - CO.OH + 2H^2O$$

Si le glycol est bisecondaire il donnera, par oxydation, d'abord un alcool-acétone, puis une diacétone.

S'il est primaire-secondaire, il pourra donner successivement une aldéhyde-alcool, un acide-alcool, un acide-acétone, etc...

Par l'action des métaux alcalins, les glycols donnent des glycols potassés ou sodés :

$$CH^2.OH - CH^2.OH + Na = CH^2.ONa - CH^2.OH + H$$
$$CH^2.OH - CH^2.OH + 2Na = CH^2.ONa - CH^2.ONa + H^2$$

Modes de formation. — Ils prennent naissance :

Par transformations successives des hydrocarbures éthyléniques en bibromures, puis en éthers diacides qui, par saponification, donnent un glycol :

$$CH^2=CH^2 + 2Br = CH^2Br - CH^2Br$$
$$CH^2Br - CH^2Br + 2C^2H^3AgO^2 = CH^2(C^2H^3O^2) - CH^2(C^2H^3O^2) + 2AgBr$$
$$CH^2(C^2H^3O^2) - CH^2(C^2H^3O^2) + 2KOH = CH^2.OH - CH^2.OH + 2C^2H^3KO^2$$

Par combinaison de l'acide hypochloreux avec un hydrocarbure éthylénique, transformation de l'éther monochlorhydrique obtenu en éther composé monoacide et saponification de ce dernier.

$$CH^2 = CH^2 + Cl.OH = CH^2Cl - CH^2.OH$$
$$CH^2Cl - CH^2.OH + C^2H^3AgO^2 = CH^2(C^2H^3O^2) - CH^2.OH + AgCl$$
$$CH^2(C^2H^3O^2) - CH^2.OH + KOH = CH^2.OH - CH^2.OH + C^2H^3KO^2$$

Par hydrogénation de leurs aldéhydes.

$$CH^3 - CH.OH - CH^2 - CHO + H^2 = CH^3 - CH.OH - CH^2 - CH^2.OH$$

Par l'action de l'hydrogène naissant sur les éthers monochlorhydriques des alcools triatomiques.

$$CH^2Cl - CH.OH - CH^2.OH + H^2 = CH^3 - CH.OH - CH^2.OH + HCl$$

ALCOOLS TRIATOMIQUES — (*Glycerols.*)

Propriétés. — Il possèdent trois fois la fonction alcool.

Ils peuvent être :

Triprimaires, s'ils renferment trois groupes $CH^2.OH$.

Biprimaires-secondaires, s'ils renferment deux groupes $CH^2.OH$ et un groupe CH.OH.

Primaires-secondaires-tertiaires, s'ils renferment un groupe $CH^2.OH$, un groupe CH. OH et un groupe C.OH.

En dehors de la glycérine $CH^2.OH — CH.OH — CH^2.OH$ (alcool biprimaire-secondaire), les alcools triatomiques sont peu connus; mais, dans tous les cas, ils sont susceptibles de subir trois fois les réactions que l'on peut effectuer sur les alcools monoatomiques, de là l'existence possible d'un grand nombre de composés mixtes dont le mode de formation est analogue à celui des composés correspondants dérivés des alcools diatomiques.

Modes de formation. — On peut les obtenir synthétiquement au moyen des dérivés tribromés des hydrocarbures par une suite de réactions semblables à celles qui, au moyen des dérivés bibromés, donnent naissance aux alcools diatomiques.

ALCOOLS POLYATOMIQUES

Les alcools d'atomicité supérieure à trois sont peu connus et leur étude est encore trop incomplète pour permettre d'en indiquer, d'une façon générale, les propriétés et le mode de formation.

ÉTHERS

Les éthers peuvent être divisés en trois classes :

1° Les *oxydes alcooliques* résultant de la substitution d'un radical alcoolique à l'hydrogène typique d'un alcool.

Le radical peut être le même que celui de l'alcool, tel est :

L'oxyde d'éthyle $C^2H^5 — O — C^2H^5$.

Si le radical est différent de celui de l'alcool, l'éther est dit *éther mixte*, tel est :

L'éther méthyléthylique $CH^3 — O — C^2H^5$.

Si l'alcool est polyatomique, la substitution par un radical alcoolique monoatomique pouvant être effectuée plusieurs fois, le nombre d'éthers auxquels il pourra donner naissance sera égal à son atomicité. Ainsi :

Le glycol $CH^2.OH — CH^2.OH$ pourra donner deux séries d'éthers :

Le glycol monoéthylique $CH^2.OH — CH^2.O(C^2H^5)$
Le glycol diéthylique $CH^2.O(C^2H^5) — CH^2.O(C^2H^5)$

La glycérine $CH^2.OH — CH.OH — CH^2.OH$, pourra donner trois séries d'éthers :

La glycérine monoéthylique $CH^2.OH — CH.OH — CH^2.O(C^2H^5)$
— diéthylique $CH^2.O(C^2H^5) — CH.OH — CH^2.O(C^2H^5)$
— triéthylique $CH^2.O(C^2H^5) — CH.O(C^2H^5) — CH^2.O(C^2H^5)$

2° Les *éthers simples*, résultant de la substitution d'un métalloïde halogène à l'oxhydryle d'un alcool ; le nombre d'éthers auxquels l'alcool pourra donner naissance sera égal à son atomicité. Ainsi : L'alcool $C^2H^5.OH$ donnera une seule série d'éthers, tel que :

Le chlorure d'éthyle $C^2H^5.Cl$

Le glycol $CH^2.OH — CH^2.OH$ donnera deux séries d'éthers :

Le glycol monobromhydrique $CH^2.OH — CH^2.Br$
Le glycol dibromhydrique $CH^2Br — CH^2Br$

La glycérine donnerait trois séries d'éthers.

3° Les *éthers composés*, résultant de la substitution d'un radical acide oxygéné à l'oxhydryle d'un alcool.

Si l'acide est monobasique, le nombre d'éthers auxquels l'alcool peut donner naissance est égal à l'atomicité de l'alcool.

Ainsi, avec l'acide acétique :

L'alcool $CH^3.OH$ donnera un seul éther :

L'acétate de méthyle ou éther méthylacétique $CH^3.(C^2H^3O^2)$

La glycérine $CH^2.OH — CH.OH — CH^2.OH$ donnera trois éthers :

La monacétine $CH^2(C^2H^3O^2) — CH.OH — CH^2.OH$
La diacétine $CH^2(C^2H^3O^2) — CH.OH — CH^2(C^2H^3O^2)$
La triacétine $CH^2(C^2H^3O^2) — CH(C^2H^3O^2) — CH^2(C^2H^3O^2)$

Si l'acide est polybasique, le nombre d'éthers formés sera égal à la basicité de l'acide.

Ainsi l'acide sulfurique $SO^2 \left\langle \begin{matrix} OH \\ CH \end{matrix} \right.$ donnera avec l'alcool $C^2H^5.OH$, deux éthers :

Un éther acide $SO^2 \left\langle \begin{matrix} O(C^2H^5) \\ OH \end{matrix} \right.$

Un éther neutre $SO^2 \left\langle \begin{matrix} O(C^2H^5) \\ O(C^2H^5) \end{matrix} \right.$

Avec le glycol $CH^2.OH - CH^2.OH$ on aura également deux éthers :

Un éther-acide-alcool $CH^2.OH - CH^2(O - SO^2 - OH)$
Un éther-diacide $CH^2(O - SO^2 - OH) - CH^2(O - SO^2 - OH)$

Dans certains cas un alcool polybasique pourra former avec une seule molécule d'un acide polybasique un éther neutre. Tel serait l'éther neutre $\begin{matrix} CH^2O \\ CH^2O \end{matrix} \Big\rangle R$ résultant de la combinaison d'une seule molécule d'un acide bibasique $R \left\langle \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right.$ avec le glycol.

Observation. — Un éther peut appartenir tout à la fois aux trois classes précédentes et renfermer simultanément un radical acide, alcool et halogène.

Tels sont par exemple :

L'acétochlorhydrobromhydrine $CH^2Cl - CH(C^2H^3O^2) - CH^2Br$
L'éthylchlorhydrine $CH^2Cl - CH(C^2H^5) - CH^2.OH$

Oxydes alcooliques.

Propriétés. — Ils sont très stables et inattaquables, à la température ordinaire, par les alcalis, l'ammoniaque, les acides étendus, les métaux alcalins.

L'acide sulfurique concentré ou les hydracides en solution concentrée à 100°, les transforment en éthers sulfurique, chlorhydrique, etc.

$$C^2H^5 - O - C^2H^5 + 2SO^2(OH)^2 = 2\left(SO^2 \left\langle \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OH \end{matrix} \right.\right) + H^2O$$

$$C^2H^5 - O - C^2H^5 + 2IH = 2(C^2H^5I) + H^2O$$

Entre 0 et + 4° l'acide iodhydrique sec transforme les éthers proprement dits en alcool et éther iodhydrique; avec les éthers

mixtes, l'alcool qui prend naissance correspond au radical alcoolique le plus riche en carbone.

$$C^2H^5 - O - CH^3 + IH = CH^3I + C^2H^5.OH$$

Les agents oxydants les décomposent en produits d'oxydation des deux radicaux alcooliques qu'il renferment.

Le chlore forme avec eux un grand nombre de produits de substitution.

Modes de formation. — Ils prennent naissance :

Par l'action des acides sulfurique, phosphorique... sur un alcool à la température de 140°.

Avec l'acide sulfurique, il se forme d'abord de l'acide éthylsulfurique,

$$C^2H^5.OH + SO^2 \left\langle \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right. = SO^2 \left\langle \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OH \end{matrix} \right. + H^2O$$

que l'alcool transforme en éther et acide sulfurique.

$$SO^2 \left\langle \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OH \end{matrix} \right. + C^2H^5.OH = C^2H^5 - O - C^2H^5 + SO^2 \left\langle \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right.$$

Mais l'eau formée déterminant, lorsqu'elle se trouve en quantité suffisante, la décomposition de l'acide éthylsulfurique en alcool et acide, la formation de l'éther se trouve limitée. (Les alcools supérieurs à l'alcool butylique ne donnent, par ce procédé, que des hydrocarbures C^nH^{2n}.)

Par l'action, sous pression à la température de 200-250°, d'un grand nombre de chlorures métalliques anhydres sur les alcools.

Par l'action d'un iodure ou bromure alcoolique sur un alcoolate alcalin.

$$C^2H^5.OK + CH^3I = C^2H^5 - O - CH^3 + KI$$

Ethers simples.

Propriétés. — L'eau ou les alcalis aqueux ne les décomposent en acide et alcool que très difficilement et seulement sous pression et à température élevée :

$$C^2H^5.Cl + H^2O = C^2H^5.OH + HCl$$

L'ammoniaque les transforme en amines :

$$C^2H^5.Cl + AzH^3 = C^2H^5.AzH^2 + HCl$$

Ils font la double décomposition avec les acétates de potassium, de plomb et d'argent.

$$C^2H^5.Cl + C^2H^3AgO^2 = C^2H^5(C^2H^3O^2) + AgCl$$
$$CH^2Br - CH^2Br + 2C^2H^3KO^2 = CH^2(C^2H^3O^2) - CH^2(C^2H^3O^2) + 2KBr$$

Le chlore, sous l'influence de la lumière, donne naissance à des produits de substitution.

Modes de formation. — On les obtient :

Par l'action des hydracides gazeux sur l'alcool.

$$C^2H^5.OH + HCl = C^2H^5.Cl + H^2O$$

L'eau formée favorisant la décomposition de l'éther, l'éthérification n'est jamais complète et il s'établit entre les quatre corps en présence, alcool, acide, eau, éther, un équilibre qui ne devient stable qu'au bout d'un temps dont la longueur varie surtout en raison de la température et la constitution de l'alcool (primaire, secondaire ou tertiaire).

Pour les éthers bromhydrique et iodhydrique on remplace en général les acides bromhydrique et iodhydrique par un mélange de phosphore et de brome ou d'iode qu'on fait agir sur l'alcool.

Par l'action du chlore ou du brome sur les hydrocarbures :

$$C^nH^{2n+2} + 2Cl = C^nH^{2n+1}.Cl + HCl$$
$$C^nH^{2n} + 2Br = C^nH^{2n}Br^2$$

Par l'action de l'acide hypochloreux sur un hydrocarbure C^nH^{2n}.

$$CH^2{=}CH^2 + Cl.OH = CH^2.OH - CH^2.Cl.$$

Ethers composés.

Propriétés. — L'eau froide, l'eau chaude plus facilement et surtout les alcalis et les terres alcalines en solution aqueuse ou mieux alcoolique les décomposent en alcool et acide.

$$CH^3 - CO.O(C^2H^5) + KOH = C^2H^5.OH + CH^3 - CO.OK$$

La chaux sodée ou les hydrates alcalins à 250° les décomposent avec formation de deux sels, l'un formé par l'acide mis en liberté, l'autre par l'acide correspondant au radical alcool :

$$CH^3 - CO.O(CH^3 - CH^2 - CH^2) + 2KOH = CH^3 - CO.OK + CH^3 - CH^2 - CO.OK + 2H^2$$

L'ammoniaque les transforme en alcool et en amide :

$$CH^3 - CO.OC^2H^5 + AzH^3 = CH^3 - CO(AzH^2) + C^2H^5.OH$$

Par les agents oxydants, ils donnent les produits d'oxydation des deux radicaux, alcool et acide.

Le sodium transforme les éthers des alcools monoatomiques en alcool sodé et en un éther acétonique sodé.

$$3[CH^3 - CO.O(C^2H^5)] + 4Na = CH^3 - CO - CHNa - CO.O(C^2H^5) + 3C^2H^5.ONa$$

Les acides ou les alcools les décomposant en formant, soit avec l'alcool, soit avec l'acide un nouvel éther dont la proportion varie suivant les quantités d'acide ou d'alcool employés.

Le chlore et le brome forment des produits de substitution ; leur action s'effectue, soit sur le radical alcool ou le radical acide séparément, soit simultanément sur les deux radicaux.

Modes de formation. — On les obtient :

Par l'action directe de l'acide sur l'alcool :

$$CH^2.OH - CH.OH - CH^2.OH + 3(C^2H^4O^2) = CH^2(C^2H^3O^2) - CH(C^2H^3O^2) - CH^2(C^2H^3O^2) + 3H^2O$$

De même que pour les éthers simples, la réaction n'est jamais complète et la vitesse ainsi que la limite de l'éthérification varient surtout avec la température et la constitution de l'alcool et de l'acide.

Par l'action directe d'un acide organique sur l'alcool en présence d'un acide minéral (sulfurique, chlorhydrique) qui accélère l'éthérification.

Par l'action de l'acide sulfurique sur un mélange d'alcool et d'un sel de l'acide à éthérifier dont l'acide, ainsi mis en liberté, réagit sur l'alcool et l'éthérifie.

Par l'action d'un anhydride acide sur un alcool ou sur un éther simple :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\rangle O + CH^2.OH - CH^2.OH = CH^2(C^2H^3O^2) - CH^2.OH + C^2H^4O^2$$

Par l'action d'un chlorure d'acide sur l'alcool :

$$CH^3 - COCl + C^2H^5.OH = CH^3 - CO.O(C^2H^5) + HCl$$

Par l'action d'un éther simple sur un sel de l'acide à éthérifier :

$$C^2H^5I + C^2H^3AgO^2 = C^2H^5(C^2H^3O^2) + AgI$$
$$CH^2Br - CH^2Br + 2(C^2H^3KO^2) = CH^2(C^2H^3O^2) - CH^2(C^2H^3O^2) + 2KBr.$$

AMINES

Les amines dérivent des alcools par substitution d'une ou plusieurs molécules d'ammoniaque AzH^3 ou d'hydrate d'ammonium $AzH^4.OH$ à une ou plusieurs molécules d'oxhydryle (OH) avec élimination d'un même nombre de molécules d'eau.

Suivant le nombre de molécules d'ammoniaque dont elles dérivent, les amines sont divisées en : *monamines*, *diamines*, *triamines*, *tétramines*, etc.

Mais une même molécule d'ammoniaque AzH^3 ou d'hydrate d'ammonium $AzH^4.OH$ pouvant perdre successivement H, H^2, H^3, H^4 et donner des restes $(AzH^2)'$, $(AzH)''$, $(Az)'''$, $(Az.OH)^{iv}$, chacun de ces restes pourra se substituer à un nombre d'oxhydryles alcooliques égal à son atomicité, de là une subdivision de chacun des groupes précédents en amines *primaires*, *secondaires*, *tertiaires*, *quaternaires*.

Aux alcools monoatomiques ne peuvent correspondre que des monamines.

Telles sont, pour l'alcool méthylique, $CH^3.OH$.

La méthylamine $CH^3(AzH^2)'$ monamine primaire

La diméthylamine $\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\rangle (AzH)''$ monamine secondaire

La triméthylamine $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\Big\rangle - Az'''$ monamine tertiaire

l'hydrate de tétraméthyl-ammonium $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \Big\} (Az.OH)^{iv}$ monamine quaternaire

Aux alcools polyatomiques correspondent, au contraire, des monamines, diamines, triamines, etc., primaires, secondaires, tertiaires.

Ainsi le glycol $CH^2.OH — CH^2.OH$ pourrait fournir :

Une monamine primaire $CH^2.OH — CH^2.AzH^2$.

Une diamine primaire $CH^2.AzH^2 — CH^2.AzH^2$

Une monamine secondaire $\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix} \Big\rangle AzH$

ainsi que des triamines, tétramines, par substitution de son radical diatomique $(CH^2 — CH^2)''$ à 2 atomes d'hydrogène de deux molécules d'ammoniaque, telles seraient :

La triamine biprimaire-secondaire $\begin{matrix} CH^2 — AzH^2 \\ | \\ CH^2 \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 — AzH^2 \end{matrix} \Big\rangle AzH$

La tétramine biprimaire-bisecondaire $\begin{matrix} CH^2 — AzH^2 \\ | \\ CH^2 \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 — AzH^2 \end{matrix} \Big\rangle AzH \Big\rangle AzH$

. . . . . .

AMINES DES ALCOOLS MONOATOMIQUES

Monamines primaires.

Propriétés. — Elles possèdent des propriétés analogues à celles de l'ammoniaque. Elles sont généralement solubles dans l'eau et fortement alcalines. Elles forment avec les acides, sans élimina-

tion d'eau, des sels décomposables par les alcalis fixes avec mise en liberté de l'amine. Leurs chlorhydrates sont solubles dans l'alcool et forment avec le chlorure de platine des chloroplatinates généralement cristallisables.

Elles précipitent plusieurs solutions métalliques et forment avec les anhydrides acides, les chlorures d'acides et les éthers composés, des alcalamides.

$$2\,(C^2H^5.AzH^2) + C^2H^3O - O - C^2H^3O = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\rangle AzH + (AzH^2.C^2H^5)\,C^2H^4\,O^2$$

$$2\,(C^2H^5.AzH^2) + C^2H^3OCl = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\rangle AzH + (AzH^2.C^2H^5)\,HCl$$

$$C^2H^5.AzH^2 + C^2H^3\,(C^2H^5)\,O^2 = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\rangle AzH + C^2H^5.OH$$

Par l'acide azoteux, elles se décomposent en alcool correspondant et azote :

$$C^2H^5.AzH^2 + AzO.OH = C^2H^5.OH + H^2O + 2\,Az$$

Par les chlorures, bromures, iodures alcooliques, elles se transforment en diamines :

$$C^2H^5.AzH^2 + CH^3I = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^3 \end{matrix}\right\rangle AzH + IH$$

Par le chlore, le brome, l'iode, elles donnent des produits de substitution dans le radical alcoolique.

Chauffées avec du chloroforme et de la potasse, elles donnent une carbylamine :

$$C^2H^5.AzH^2 + CHCl^3 = CAz.C^2H^5 + 3\,HCl$$

Modes de formation. — On les obtient :

Par distillation des carbimides avec un excès d'alcali :

$$CO.Az\,(C^2H^5) + 2KOH = CO^3K^2 + C^2H^5.AzH^2$$

Par l'action de l'eau, en présence des acides, sur les carbylamines.

$$CAz.C^2H^5 + 2H^2O = H - CO.OH + C^2H^5.AzH^2$$

Par l'action de l'hydrogène naissant sur un nitrile :

$$CH^3 - CAz + 4H = CH^3 - CH^2.AzH^2$$

Par l'action d'un chlorure, bromure ou iodure alcoolique sur une solution alcoolique d'ammoniaque :

$$C^2H^5I + AzH^3 = C^2H^5.AzH^2 + IH$$

Par réduction des dérivés nitrés correspondants.

$$C^2H^5.(AzO^2) + 6H = C^2H^5.AzH^2 + 2H^2O$$

Monamines secondaires.

Propriétés. — Elles sont moins solubles dans l'eau et moins fortement alcalines que les monamines primaires.

Par l'acide azoteux, elles donnent une *nitrosamine* résultant de la substitution de $(AzO)'$ à l'hydrogène du groupe AzH :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\rangle AzH + AzO.OH = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\rangle Az - AzO + H^2O$$

Par les chlorures, bromures, iodures alcooliques, elles se transforment en une triamine :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\rangle AzH + C^2H^5I = \begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\Big\rangle - Az + IH$$

Chauffées avec du chloroforme et de la potasse, elles ne donnent pas de carbylamines.

Modes de formation. — On les obtient :

Par l'action des iodures ou bromures alcooliques sur les monamines primaires.

$$C^2H^5AzH^2 + C^2H^5I = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\rangle AzH + IH$$

Monamines tertiaires

Propriétés. — Elles sont moins solubles dans l'eau et moins fortement alcalines que les monamines secondaires et primaires.

L'acide azoteux n'a pas d'action sur elles.

Elles se combinent avec les iodures et bromures alcooliques pour former un iodure d'ammonium quaternaire :

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!> Az + C^2H^5I = \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!> Az.I$$

Modes de formation. — On les obtient :

Par l'action d'un iodure alcoolique sur une monamine secondaire :

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!> AzH + C^3H^7I = \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^3H^7 \end{matrix}\!\!> Az + IH$$

Par distillation des hydrates ou des iodures des ammoniums quaternaires :

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!> Az.I = \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!> Az + C^2H^5I$$

Par l'action d'un alcoolate alcalin sur un éther cyanique :

$$CO{=}Az.C^2H^5 + 2\ C^2H^5.OK = \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!> Az + CO^3K^2$$

Monammoniums quaternaires.

Propriétés. — Leurs hydrates $R^4Az.OH$ sont solides, cristallisables, déliquescents, très alcalins et absorbent l'acide carbonique de l'air.

Par distillation ils se décomposent en amine tertiaire, eau et

hydrocarbure correspondant au radical alcoolique le moins carburé :

$$\begin{matrix} C^2H^5 \diagdown \\ C^3H^7 - \\ C^3H^7 - \\ C^4H^9 \diagup \end{matrix} Az.OH = \begin{matrix} C^3H^7 \diagdown \\ C^3H^7 - \\ C^4H^9 \diagup \end{matrix} Az + H^2O + C^3H^4$$

Si le radical le moins carburé est du méthyle CH^3, il se dégage de l'alcool méthylique $CH^3.OH$ et non du méthylène.

Elles forment avec les hydracides des sels de la forme $R^4Az.Cl$.

Ces sels, par distillation sèche, se décomposent en amine tertiaire et éther simple :

$$\begin{matrix} C^2H^5 \diagdown \\ C^2H^5 - \\ C^2H^5 - \\ C^2H^5 \diagup \end{matrix} Az.I = \begin{matrix} C^2H^5 \diagdown \\ C^2H^5 - \\ C^2H^5 \diagup \end{matrix} Az + C^2H^5.I$$

Modes de formation. — On les prépare :

Par l'action d'un iodure alcoolique sur une monamine tertiaire.

$$\begin{matrix} C^2H^5 \diagdown \\ C^2H^5 - \\ C^2H^5 \diagup \end{matrix} Az + CH^3I = \begin{matrix} C^2H^5 \diagdown \\ C^2H^5 - \\ C^2H^5 - \\ CH^3 \diagup \end{matrix} Az.I$$

L'iodure ainsi obtenu, traité en solution aqueuse par l'oxyde d'argent, donne l'hydrate correspondant :

$$2\left(\begin{matrix} C^2H^5 \diagdown \\ C^2H^5 - \\ C^2H^5 - \\ CH^3 \diagup \end{matrix} AzI\right) + Ag^2O + H^2O = 2\left(\begin{matrix} C^2H^5 \diagdown \\ C^2H^5 - \\ C^2H^5 - \\ CH^3 \diagup \end{matrix} Az.OH\right) + 2AgI$$

AMINES DES ALCOOLS POLYATOMIQUES

Elles sont incomplètement connues. On peut les diviser en deux catégories :

Les unes, non oxygénées, dans lesquelles la substitution a porté sur tous les oxhydryles alcooliques.

Elles sont, pour le glycol :

Le composé

$$\begin{array}{l} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{array} > AzH$$

L'éthylène-diamine $CH^2(AzH^2) — CH^2(AzH^2)$

La diéthylène-diamine

$$AzH < \begin{array}{l} CH^2 — CH^2 \\ CH^2 — CH^2 \end{array} > AzH$$

La triéthylène-diamine

$$Az — \begin{array}{l} CH^2 — CH^2 \\ CH^2 — CH^2 \\ CH^2 — CH^2 \end{array} — Az$$

La diéthylène-triamine

$$\begin{array}{l} CH^2 — AzH^2 \\ | \\ CH^2 \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 — AzH^2 \end{array} > AzH$$

La triéthylène-tétramine

$$\begin{array}{l} CH — AzH^2 \\ | \\ CH^2 \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 — AzH^2 \end{array} > AzH > AzH$$

Les autres, oxygénées, à fonction mixte, alcali-alcool, dans lesquelles la substitution n'a pas porté sur tous les oxhydryles alcooliques.

Telles sont, pour le glycol :

L'oxyéthylénamine $CH^2.OH — CH^2.AzH^2$

La dioxyéthylénamine

$$\begin{array}{l} CH^2.OH — CH^2 \\ CH^2.OH — CH^2 \end{array} > AzH$$

La trioxyéthylénamine

$$\begin{array}{l} CH^2.OH — CH^2 \\ CH^2.OH — CH^2 \\ CH^2.OH — CH^2 \end{array} — Az$$

AMINES-ACIDES

Elles dérivent des acides alcools par transformation du groupe alcool en amine, la fonction acide restant intacte.

A l'acide glycolique $CO.OH - CH^2.OH$ correspond ainsi le glycocolle $CO.OH - CH^2.AzH^2$.

Monamines-acides primaires.

Propriétés. — Elles forment avec les bases et avec les acides des sels bien définis et, avec les alcools, des éthers par substitution du radical alcoolique à l'hydrogène du groupe carboxyle CO.OH.

$$CH^2.AzH^2 - CO.OH + C^2H^5.OH = CH^2.AzH^2 - CO.O\,(C^2H^5) + H^2O$$

Elles ne sont pas décomposées par les alcalis.

L'acide azoteux les transforme en acide correspondant avec formation d'eau et dégagement d'azote.

$$CH^2.AzH^2 - CO.OH + AzO^2H = CH^2.OH - CO.OH + H^2O + Az^2$$

L'acide chlorhydrique, à haute température, les transforme en monamide secondaire.

$$CH^3 - CH.AzH^2 - CO.OH = CH^3 - \underset{\underset{AzH}{\diagup\!\diagdown}}{CH - CO} + H^2O$$

Par diverses réactions, elles donnent naissance à des amines-amides $CO.AzH^2 - CH^2.\ AzH^2$.

Modes de formation. — On les obtient :

Par l'action de l'ammoniaque sur les dérivés monochlorés ou monobromés des acides monoatomiques

$$CH^2Cl - CO.OH + 2AzH^3 = CH^2.AzH^2 - CO.OH + AzH^4Cl$$

Par l'action de l'acide cyanhydrique sur les produits formés par l'union des aldéhydes avec l'ammoniaque ; on obtient ainsi l'amine de l'homologue supérieur de l'acide d'où dérive l'aldéhyde.

$$CH^3—CHO + H—CAz + H^2O = CH^3—CH.AzH^2—CO.OH$$

Enfin plusieurs de ces amines-acides prennent naissance dans le dédoublement des matières albuminoïdes.

Monamines acides secondaires et tertiaires.

Elles sont très peu connues. On ne connaît que :

L'acide diglycolamidique $\left.\begin{matrix} CO.OH — CH^2 \\ CO.OH — CH^2 \end{matrix}\right\rangle AzH$

et

L'acide triglycolamidique $\begin{matrix} CO.OH — CH^2 \\ CO.OH — CH^2 \\ CO.OH — CH^2 \end{matrix} \Big\rangle — Az$

HYDRAZINES

Elles dérivent du diamidogène $H^2Az — AzH^2$ par substitution de radicaux alcooliques à un ou plusieurs atomes d'hydrogène. Suivant le nombre d'atomes d'hydrogène substitués, elles sont : *primaires*, *secondaires*, *tertiaires* ou *quaternaires*.

Propriétés. — Elles sont liquides, volatiles, solubles dans l'eau et l'alcool, facilement oxydables.

Elles possèdent des propriétés franchement alcalines et se combinent aux acides pour former des sels. Leurs chlorhydrates forment avec le chlorure de platine des chloroplatinates cristallisables.

Les hydrazines primaires réduisent à froid la liqueur de Fehling. L'oxyde de mercure les décompose avec dégagement d'azote.

Les hydrazines secondaires sont symétriques ou dissymétriques. Elles réduisent, à chaud seulement, la liqueur de Fehling. L'oxyde de mercure les transforme en une nouvelle classe de composés à quatre atomes d'azote, les *tétrazones*.

Modes de formation. — On les obtient par réduction des nitrosamines par le zinc et l'acide acétique :

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\Big\rangle Az - AzO + 4H = \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\Big\rangle Az - AzH^2 + H^2O$$

NITROSAMINES

On peut les considérer comme dérivant :

Soit des hydrazines par substitution d'une molécule d'oxygène à deux atomes d'hydrogène du groupe AzH^2.

Soit des amines secondaires par substitution du radical (AzO) à l'hydrogène du groupe AzH.

Propriétés. — Par les agents réducteurs, elles donnent des hydrazines :

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\Big\rangle Az - AzO + 4H = \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\Big\rangle Az - AzH^2 + H^2O$$

Par l'acide chlorhydrique concentré, elles donnent une amine et de l'acide azoteux.

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\Big\rangle Az - AzO + H^2O = \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\Big\rangle AzH + AzO.OH$$

Modes de formation. — On les obtient :

Par l'action de l'acide azoteux sur les diamines.

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\Big\rangle AzH + AzO.OH = \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\Big\rangle Az - AzO + H^2O$$

PHOSPHINES

Elles possèdent une constitution analogue à celle des amines ; l'hydrogène phosphoré PhH^3 et l'hydrate de phosphonium $PhH^4.OH$ y jouant le même rôle que l'ammoniaque AzH^3 ou l'hydrate d'ammonium $AzH^4.OH$.

Les phosphines les plus connues sont les monophosphines dérivant d'une seule molécule d'hydrogène phosphoré ou d'iodure de phosphonium. De même que les amines, elles peuvent être divisées en phosphines *primaires*, *secondaires*, *tertiaires* et *quaternaires*.

Propriétés. — Elles forment avec les acides des sels ; ceux des phosphines primaires sont décomposables par l'eau.

Elles s'unissent directement au sulfure de carbone.

Par oxydation, elles fixent de l'oxygène et donnent un acide bibasique, monobasique, ou un oxyde, suivant qu'elles sont primaires, secondaires ou tertiaires.

$$CH^3 - PhH^2 + 3O = PhO \left\langle \begin{matrix} CH^3 \\ (OH)^2 \end{matrix} \right.$$

$$(CH^3)^2 - PhH + 2O = PhO \left\langle \begin{matrix} (CH^3)^2 \\ OH \end{matrix} \right.$$

$$(CH^3)^3 - Ph + O = PhO \equiv (CH^3)^3$$

Modes de formation. — Les phosphines primaires et secondaires s'obtiennent pas l'action de l'iodure de phosphonium sur un iodure alcoolique, en présence d'oxyde de zinc.

$$2(PhH^4I) + 2C^2H^5I + ZnO = 2(C^2H^5PhH^2) + 2IH + ZnI^2 + H^2O$$
$$PhH^4I + 2C^2H^5I + ZnO = (C^2H^5)^2PhH + IH + ZnI^2 + H^2O$$

Les phosphines tertiaires s'obtiennent par l'action du trichlorure de phosphore sur les dérivés zinco-alcooliques.

$$2PhCl^3 + 3(CH^3)^2Zn = 2(CH^3)^3Ph + 3ZnCl^2$$

Les phosphines quaternaires se préparent par l'union des iodures alcooliques sur les phosphines tertiaires.

$$(CH^3)^3Ph + CH^3I = (CH^3)^4Ph.I$$

L'iodure obtenu peut être transformé en hydrate $(CH^3)^4Ph.OH$, par l'oxyde d'argent.

ARSINES

Elles présentent une constitution analogue à celle des amines et des phosphines, l'arsenic y jouant le rôle d'élément triatomique ou pentatomique.

Mais dans les arsines il est à observer :

1° Que les atomicités de l'arsenic, non saturées par un radical alcoolique, ne peuvent, comme dans les amines ou les phosphines, être saturées par de l'hydrogène, mais bien par du chlore, du brome, de l'oxygène, du soufre, etc... Ainsi on ne connaît pas d'arsines telles que CH^3AsH^2 ou $(CH^3)^2AsH$, mais bien telles que $CH^3.AsCl^2$, $(CH^3)^2AsCl$.

2° Que toutes les atomicités de l'arsenic peuvent être saturées par des radicaux alcooliques et donner des pentarsines telles que $(CH^3)^5As$.

Enfin les arsines dans lesquelles 3 ou 5 atomicités de l'arsenic ne sont pas saturées par des radicaux alcooliques ne peuvent exister à l'état de liberté. Ainsi :

Les *monarsines* $[(CH^3)As]''$ devront toujours être combinées à deux atomes d'un corps monoatomique ou une molécule d'un corps diatomique,

$$(CH^3)As.Cl^2 \text{ ou } (CH^3)As.O$$

ou, si l'arsenic y joue le rôle d'élément pentatomique, être saturées par quatre atomicités étrangères.

$$(CH^3)As \begin{cases} O \\ (OH)^2 \end{cases}$$

Dans les *diarsines* $[(CH^3)^2As]'$ la molécule devra être doublée,

$$(CH^3)^2As - As(CH^3)^2$$

ou être combinée à un atome d'un corps monoatomique,

$$(CH^3)^2As.Cl$$

ou encore être saturée par 3 atomicités étrangères :

$$As(CH^3)^2 \begin{cases} O \\ OH \end{cases}$$

Les *triarsines* $(CH^3)^3As$ pourront exister à l'état de liberté ou être saturées par 2 atomicités étrangères :

$$(CH^3)^3As.I^2 \quad \text{ou} \quad (CH^3)^3As.O$$

Les *tétrarsines* $[(CH^3)^4As]'$ ne pourront exister que saturées par un atome ou une molécule monoatomique :

$$(CH^3)^4As.Br \quad \text{ou} \quad (CH^3)^4As.OH$$

Enfin les *pentarsines* $(CH^3)^5As$, dans lesquelles les 5 atomicités de l'arsenic sont saturées, pourront exister à l'état de liberté.

Modes de formation. — Les *monarsines* s'obtiennent :

Par la décomposition des trichlorures ou triiodures des diarsines ou cacodyles :

$$(C^2H^5)^2AsI^3 = (C^2H^5)I + C^2H^5.AsI^2$$

Les *di* et *triarsines* s'obtiennent :

Par l'action d'un iodure alcoolique sur un alliage de sodium et d'arsenic :

$$4(CH^3.I) + 2AsNa^3 = 4NaI + 2(CH^3)^3As$$
$$3(CH^3.I) + AsNa^3 = 3NaI + (CH^3)^3As$$

Les *tétrarsines* s'obtiennent :

Par l'action des iodures alcooliques sur les diarsines :

$$(CH^3)^2As - As(CH^3)^2 + 2CH^3.I = (CH^3)^2As.I + (CH^3)^4AsI$$

Les *pentarsines* s'obtiennent :

Par l'action des iodures de tétrarsines sur le zinc méthyle :

$$2[(CH^3)^4AsI] + (CH^3)^2Zn = 2[(CH^3)^5As] + ZnI^2$$

COMPOSÉS ORGANO-MÉTALLIQUES

Ils résultent de la combinaison des métaux avec des radicaux alcooliques.

Lorsque toutes les atomicités du métal sont satisfaites par

l'union de radicaux alcooliques, la molécule est saturée et ne peut plus se combiner avec d'autres éléments.

Tels sont les composés :

$$CH^3.Na', (CH^3)^2Zn'', (CH^3)^4Sn^{IV}$$

Lorsqu'au contraire toutes les atomicités du métal ne sont pas satisfaites, la molécule est susceptible de fixer d'autres éléments, de manière à donner une combinaison saturée.

On obtient les composés organo-métalliques par l'action d'un iodure alcoolique sur un alliage de métal et de sodium :

$$2C^2H^5.I + ZnNa^2 = (C^2H^5)^2.Zn + 2NaI$$

ou par l'action d'un métal sur le dérivé alcoolique d'un autre métal.

$$(C^2H^5)^2Hg + Zn = (C^2H^5)^2Zn + Hg$$

ALDÉHYDES PRIMAIRES

Elles dérivent des alcools primaires par perte de H^2 dans le groupe $CH^2.OH$.

Elles ont pour caractéristique $\left(- C \begin{matrix} H^1 \\ O \end{matrix}\right)$ ou $\left(- CHO.\right)$

Un alcool monoatomique $CH^3 - CH^2.OH$ donnera une seule aldéhyde :

$$CH^3 - CHO$$

Un alcool diatomique $CH^2.OH - CH^2.OH$ donnnera deux aldéhydes.

Une aldéhyde-alcool	$CH^2.OH - CHO$
Une dialdéhyde	$CHO - CHO$

Les aldéhydes des alcools diatomiques et polyatomiques sont peu connues.

Propriétés. — Elles ont pour caractère essentiel de se comporter comme des composés incomplets, de là leur tendance à se polymériser et la facilité avec laquelle elles s'unissent avec beaucoup d'autres corps.

Dans un grand nombre de leurs réactions, elles fonctionnent comme l'anhydride d'un glycol dont les deux oxhydriles seraient unis au même atome de carbone. L'aldéhyde ordinaire $CH^3 - CHO$, serait ainsi l'anhydride d'un glycol éthylidénique $CH^3 - CH.(OH)^2$ isomère du glycol éthylénique $CH^2.OH - CH^2.OH$.

Par les agents oxydants, quelquefois par simple exposition à l'air, elles se transforment en acide correspondant.

$$CH^3 - CHO + O = CH^3 - CO.OH$$

Elles réduisent le nitrate d'argent ammoniacal avec formation d'un miroir métallique.

Elles déterminent une coloration rouge dans une solution de fuchsine décolorée par l'acide sulfureux.

Elles colorent en rouge, puis en violet, une solution alcaline étendue d'acide diazobenzosulfonique à laquelle on ajoute un petit fragment d'amalgame de sodium.

Par hydrogénation (amalgame de sodium), elles donnent l'alcool correspondant.

$$CH^3 - CHO + H^2 = CH^3 - CH^2.OH$$

Si l'alcool n'est pas saturé, il fixe de l'hydrogène et se transforme en alcool saturé de la même série.

La potasse en fusion les transforme en sel de potassium de l'acide correspondant avec dégagement d'hydrogène.

$$CH^3 - CHO + KOH = CH^3 - COOK + H^2$$

Elles s'unissent à l'ammoniaque pour former des combinaisons cristallisables, en général solubles dans l'eau.

$$CH^3 - CHO + AzH^3 = CH^3 - CH \begin{cases} AzH^2 \\ OH \end{cases}$$

A une température plus élevée, elles forment avec l'ammoniaque et les amines des composés basiques ou neutres, mais capables dans tous les cas de devenir basiques sous l'influence de la chaleur.

Elles se combinent aux amides pour former des composés cristallisés ; une petite quantité d'acide chlorhydrique favorise la réaction.

L'hydrogène sulfuré les transforme en aldéhydes sulfurées.

$$CH^3 - CHO + H^2S = CH^3 - CHS + H^2O$$

Elles forment avec les bisulfites alcalins des combinaisons cristallisées,

$$CH^3 - CH \begin{cases} OH \\ SO^3Na \end{cases}$$

solubles dans l'eau, très peu solubles dans les dissolutions de bisulfites concentrées, décomposables par les acides et les alcalis avec mise en liberté de l'aldéhyde.

Avec les acides et les alcools, elles forment des combinaisons isomériques avec les éthers des glycols.

$$CH^3 - CHO + 2HCl = CH^3 - CH \begin{cases} Cl \\ Cl \end{cases} + H^2O$$

$$CH^3 - CHO + 2C^2H^4O^2 = CH^3 - CH \begin{cases} C^2H^3O^2 \\ C^2H^3O^2 \end{cases} + H^2O$$

$$CH^3 - CHO + 2C^2H^6O = CH^3 - CH \begin{cases} C^2H^5O \\ C^2H^5O \end{cases} + H^2O$$

Elles s'unissent aux phénols, en présence d'acide sulfurique, avec élimination d'eau, pour former des produits généralement colorés, solubles en bleu dans les alcalis et devenant incolores par hydrogénation.

Elles s'unissent aux hydrocarbures en présence d'acide sulfurique.

Les aldéhydes se polymérisent facilement, quelquefois spontanément ou sous diverses influences (acides minéraux, chlorures de zinc, certains métaux, etc...); tantôt la fonction aldéhydique est conservée et le polymère peut revenir à l'aldéhyde primitive,

$$2\,(CH^3 - CHO) = (CH^3 - CHO)^2$$

tantôt il s'est formé une aldéhyde-alcool,

$$2\,(CH^3 - CHO) = CH^3 - CH\,OH - CH^2 - CHO$$

tantôt il y a condensation avec élimination d'eau.

$$2\,(C^5H^{10}O) = C^{10}H^{18}O + H^2O$$

Avec le chlore elles donnent des dérivés chlorés résultant de sa substitution, soit à l'hydrogène typique : $CH^3 - CClO$, soit à l'hydrogène du radical : $CH^2Cl - CHO$.

Avec le perchlorure de phosphore, l'oxygène est remplacé par au chlore.

$$CH^3 - CHO + PhCl^5 = PhCl^3O + CH^3 - CHCl^2$$

Modes de formation. — On les obtient :

Par oxydation ménagée des alcools.

$$CH^3 - CH^2.OH + O = CH^3 - CHO + H^2O$$

Par distillation d'un mélange de formiate de calcium et du sel de calcium de l'acide correspondant à l'aldéhyde à obtenir.

$$(H - CO.O)^2\,Ca + \left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\Big\rangle CH - CO.O\right)^2 Ca = 2\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\Big\rangle CH - CHO\right) + 2\,(CO^3Ca)$$

Par l'action de l'eau, à haute température, sur les alcools polyatomiques ou leurs éthers chlorhydriques.

ALDÉHYDES SECONDAIRES OU ACÉTONES

Elles dérivent des alcools secondaires par perte de H^2 dans le groupe CH. OH.

Elles ont pour caractéristique (— CO —).

De même que pour les aldehydes primaires, un alcool pourra fournir un nombre d'acétones égal au nombre de groupes alcooliques secondaires CH. OH qu'il renferme.

Dans un grand nombre de leurs réactions les acétones peuvent être considérées comme l'anhydride d'un glycol secondaire dans lequel les deux molécules d'oxhydrile seraient unies au même atome de carbone. L'acétone ordinaire CH^3-CO-CH^3 serait ainsi l'anhydride d'un glycol $CH^3 - C\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. - CH^3$

Propriétés. — Par les agents oxydants, elles se scindent en deux acides dont l'un renferme le groupe CO uni au groupe hydrocarboné le plus simple.

$$CH^3 - CO - CH^2 - CH^2 - CH^3 + O^3 = CH^3 - CO.OH + CH^3 - CH^2 - CO.OH$$

Par hydrogénation, elles donnent l'alcool secondaire correspondant.

$$CH^3 - CO - CH^3 + H^2 = CH^3 - CH.OH - CH^3$$

Elles s'unissent à l'ammoniaque avec élimination d'eau pour former des composés peu stables ou acétonamines doués de propriétés basiques.

$$2\,[CH^3 - CO - CH^3] + AzH^3 =$$
$$CH^3 - CO - CH^2 - C.AzH^2 \left\langle \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \right. + H^2O$$

Elles forment avec les bisulfites alcalins des combinaisons cristallisées, décomposables par l'eau ou la chaleur avec mise en liberté de l'acétone.

Elles se combinent avec les acides à la façon des aldéhydes.

$$CH^3 - CO - CH^3 + 2HCl = CH^3 - CCl^2 - CH^3 + H^2O$$
$$CH^3 - CO - CH^3 + 2C^2H^4O^2 = CH^3 - C(C^2H^3O^2)^2 - CH^3 + H^2O$$

Par l'acide nitrique, elles donnent les dérivés dinitrés des carbures saturés.

Le propione $CH^3 - CH^2 - CO - CH^2 - CH^3$ donne ainsi l'acide éthylnitreux ou dinitrethane $CH^3 - CH\,(AzO^2)^2$

Sous l'influence de divers réactifs acides ou basiques, elles tendent à se polymériser avec perte d'une ou plusieurs molécules d'eau.

Avec le chlore ou le brome, elles donnent des produits de substitution.

Avec le perchlorure de phosphore, l'oxygène est remplacé par du chlore.

$$CH^3 - CO - CH^3 + PhCl^5 = PhCl^3O + CH^3 - CCl^2 - CH^3.$$

Modes de formation. — On les obtient :

Par oxydation des alcools secondaires.

$$CH^3 - CH.OH - CH^3 + O = CH^3 - CO - CH^3 + H^2O$$

Par distillation sèche des sels alcalins, de calcium ou de plomb des acides monobasiques.

$$\left.\begin{matrix} CH^3 - CO.O \\ CH^3 - CO.O \end{matrix}\right\rangle Ca = CH^3 - CO - CH^3 + CO^3Ca$$

Par l'action des chlorures ou anhydrides d'acides sur les radicaux organo-métalliques.

$$2(CH^3 - COCl) + Zn(CH^3)^2 = 2(CH^3 - CO - CH^3) + ZnCl^2$$

Par l'action d'un courant d'oxyde de carbone sur un mélange chaud d'alcoolate et d'acétate de sodium.

ACIDES

Les acides dérivent des alcools primaires par substitution, dans le groupe CH^2OH, de O à H^2 [1].

Leurs propriétés essentielles sont :

1° De s'unir aux hydrates basiques pour former des sels, avec élimination d'eau.

$$CH^3 - CO.OH + KOH = CH^3 - CO.OK + H^2O$$

2° De s'unir aux alcools pour former des éthers avec élimination d'eau.

$$CH^3 - CO.OH + C^2H^5.OH = CH^3 - CO.O(C^2H^5) + H^2O$$

3° De former des chlorures par substitution d'un atome de chlore à une molécule d'oxhydrile du groupe CO.OH. Tel est le chlorure d'acetyle $CH^3 - CO\,Cl$. Les chlorures ainsi formés sont décompo-

[1] Dans certains cas, d'autres groupes tels que $(CH)'''$ $(CH^2)''$... peuvent présenter un caractère acide, lorsque ces groupes sont dans le voisinage de groupements très électro-négatifs, tels que (AzO^2), (CO)...; mais ces composés se distinguent des acides véritables en ce qu'ils ne peuvent former d'éthers, d'anhydrides, d'amides..

sables par l'eau avec formation d'acide chlorhydrique et reproduction de l'acide primitif.

$$CH^3 - COCl + H^2O = CH^3 - CO.OH + HCl$$

D'après le nombre de groupes CO.OH que renferme un acide il est *monobasique*, *bibasique*, *tribasique*, etc... et, à tout alcool, pourra correspondre un acide de basicité égale au nombre des groupes alcooliques primaires $CH^2 - OH$ qu'il contient.

Un alcool monoatomique $CH^3. - CH^2. OH$ donnera un seul acide monobasique $CH^3 - CO.OH$ ou acide monoatomique monobasique.

Un alcool diatomique biprimaire $CH^2.OH - CH^2 OH$ donnera deux acides : un acide-alcool $CH^2.OH - CO.OH$ ou acide diatomique-monobasique, et un acide diatomique-bibasique $CO.OH - CO.OH$.

Mais un alcool diatomique primaire-secondaire $CH^3 - CH.OH - CH^2.OH$ ne donnera qu'un seul acide diatomique-monobasique ou acide alcool- secondaire $CH^3 - CH.OH - CO.OH$.

Un alcool triatomique une seule fois primaire $(CH^3)^2 - C.OH - CH.OH - CH^2.OH$ donnera un seul acide $(CH^3)^2 - C.OH - CH.OH - CO.OH$ ou acide triatomique-monobasique

Un alcool triatomique-biprimaire $CH^2.OH - CH.OH - CH^2.OH$ donnera deux acides : l'un triatomique monobasique $CH^2.OH - CH.OH - CO.OH$, l'autre triatomique bibasique $CO.OH - CH.OH - CO.OH$.

etc.....

ACIDES MONOATOMIQUES MONOBASIQUES

Acides saturés $C^nH^{2n}O^2$ (*Acides gras*).

Propriétés. — Ils ne peuvent former qu'une seule série de sels ou d'éthers.

$$CH^3 - CO.OM'$$

Par distillation sèche d'un mélange de leur sel de calcium et de formiate de calcium, ils donnent l'aldéhyde correspondante.

$$(CH^3 - CO.O)^2Ca + (H - CO.O)^2Ca = 2(CH^3 - CHO) + 2CO^3Ca$$

Par distillation sèche de leurs sels de calcium ou de baryum, ils donnent une acétone.

$$(CH^3 - CO.O)^2Ca = CH^3 - CO - CH^3 + CO^3Ca$$

Sous certaines influences, ils peuvent perdre CO^2 et donner un hydrocarbure.

$$CH^3 - CO.OH = CH^4 + CO^2.$$

Ils peuvent former deux sortes de dérivés de substitution chlorés, bromés, iodés, résultant, les uns de la substitution de l'halogène à l'hydrogène du radical, tel que l'acide monochloracétique $CH^2Cl - CO.OH$., les autres (chlorures d'acides), résultant de la substitution de l'halogène à l'oxhydrile du carboxyle, tel que le chlorure d'acétyle $CH^3 - COCl$.

Par déshydratation ils donnent, en se doublant, des anhydrides.

$$2(CH^3 - CO.OH) = \left.\begin{matrix} CH^3 - CO \\ CH^3 - CO \end{matrix}\right\rangle O + H^2O$$

Par électrolyse de leurs sels alcalins ils donnent un hydrocarbure saturé résultant du doublement de leur radical hydrocarboné.

$$2(CH^3 - CH^2 - CO.OK) + 2H^2O = CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^3 + 2CO^3KH + H^2$$

Modes de formation. — Ils prennent naissance :

Par distillation sèche d'un grand nombre de matières organiques (bois, résine, sucre, etc...).

Par fermentation de diverses substances organiques (sucres, matières amylacées, albuminoïdes, etc...).

Par oxydation des alcools primaires ou de leurs aldéhydes.

$$CH^3 - CH^2.OH + 2O = CH^3 - CO.OH + H^2O$$
$$CH^3 - CHO + O = CH^3 - CO.OH$$

Par l'action d'un alcool primaire sur de l'hydrate de potassium fondu.

$$CH^3 - CH^2.OH + KOH = CH^3 - CO.OK + 2H^2$$

Par l'action de l'anhydride carbonique sur les dérivés sodés ou potassés des alcools,

$$C^2H^5K + CO^2 = C^2H^5 - CO.OK.$$

Par saponification des nitriles au moyen des alcalis ou des acides.

$$C^2H^5 - CAz + KOH + H^2O = C^2H^5 - CO.OK + AzH^3$$
$$C^2H^5 - CAz + HCl + 2H^2O = C^2H^5 - CO.OH + AzH^4Cl.$$

Par l'action de l'hydrogène naissant sur les acides $C^n H^{2n-2} O^2$.

$$C^nH^{2n-2}O^2 + H^2 = C^nH^{2n}O^2.$$

Par l'action de l'acide chlorhydrique concentré, à 140°, sur les dérivés mononitrés des hydrocarbures saturés.

$$CH^3 - CH^2(AzO^2) + H^2O = CH^3 - CO.OH + AzH^3O$$

Par l'action de la chaleur sur les acides bibasiques et particulièrement sur ceux dont les deux carboxyles sont unis au même atome de carbone.

$$CH^3 - CH \left\langle \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix} \right. = CH^3 - CH^2 - CO.OH + CO^2$$

Par fixation d'oxyde de carbone sur la soude caustique à 160° ou sur les alcoolates alcalins.

$$CO + KOH = H - CO.OK$$
$$CO + CH^3.ONa = CH^3 - CO.ONa$$

On les rencontre tout formés dans divers produits organiques naturels.

Acides $C^n H^{2n-2} O^2$

Propriétés. — Par hydrogénation (amalgame de sodium ou acide iodhydrique vers 200°), ils sont transformés en acides $C^n H^{2n} O^2$

$$C^nH^{2n-2}O^2 + H^2 = C^nH^{2n}O^2$$

Ils peuvent fixer deux atomes de chlore ou de brome et donner ainsi un acide dichloré ou dibromé de la série $C^nH^{2n}O^2$.

Par oxydation, ils sont transformés en acide bibasique $C^nH^{n2-2}O^4$.

$$CH^2{=}CH - CH^2 - CH^2 - CO.OH + 4O = CO.OH - CH^2 - CH^2 - CO.OH + H - CO.OH.$$

La potasse en fusion les dédouble en deux acides de la série $C^nH^{2n}O^2$ avec dégagement d'hydrogène.

$$C^{16}H^{34}O^2 + 2KOH = C^{16}H^{31}KO^2 + C^2H^3KO^2 + H^2$$

Modes de formation.— A chaque acide de cette série correspond en général un procédé spécial de préparation. Cependant un certain nombre d'entre eux peuvent être obtenus :

Par oxydation de leurs aldéhydes ou de leurs alcools correspondants.

$$CH^2{=}CH - CH^2.OH + 2O = CH^2{=}CH - CO.OH + H^2O$$

Par hydrogénation des acides $C^nH^{2n-4}O^2$.

$$C^nH^{2n-4}O^2 + H^2 = C^nH^{2n-2}O^2$$

Par l'action des alcalis ou de l'oxyde d'argent sur les dérivés monosubstitués des acides $C^nH^{2n}O^2$

$$CH^2I - CH^2 - CO.OH + 2KOH = CH^2{=}CH - CO.OK + IK + 2H^2O$$

Par l'action de la potasse sur leurs nitriles.

$$CH^2{=}CH - CH^2 - CAz + KOH + H^2O = CH^2{=}CH - CH^2 - CO.OK + AzH^3$$

Acides $C^nH^{2n-4}O^2$

Propriétés. — Par hydrogénation, ils sont transformés en acides $C^nH^{2n-2}O^2$, puis $C^nH^{2n}O^2$.

Ils peuvent fixer 2 ou 4 atomes de chlore ou de brome.

Par oxydation (acide nitrique), ils donnent des acides $C^nH^{2n-4}O^4$.

Modes de formation. — On les obtient :

Par fixation d'anhydride carbonique sur les dérivés métalliques des hydrocarbures C^nH^{2n-2}.

Par l'action de la potasse alcoolique sur les acides bisubstitués $C^nH^{2n-2}Cl^2O^2$ ou monosubstitués $C^nH^{2n-3}ClO^2$.

Anhydrides des acides monoatomiques.

Ils dérivent de deux molécules d'un acide monoatomique, par perte d'une molécule d'eau.

$$2\,(CH^3 - CO.OH) = (CH^3 - CO) - O - (CO - CH^3) + H^2O$$

Propriétés. — Ils sont en général peu solubles dans l'eau en présence de laquelle ils reproduisent l'acide d'où ils dérivent.

Avec les alcools, ils donnent un mélange d'acide et d'éther composé.

$$(CH^3 - CO) - O - (CO - CH^3) + C^2H^5.OH = CH^3 - CO.OC^2H^5 + CH^3 - CO.OH$$

En présence d'un oxyde alcoolique ils donnent un éther composé.

$$(CH^3 - CO) - O - (CO - CH^3) + C^2H^5 - O - C^2H^5 = 2\,(CH^3 - CO.OC^2H^5)$$

Le gaz ammoniac les transforme en amide.

$$(CH^3 - CO) - O - (CO - CH^3) + 2AzH^3 = CH^3 - CO.AzH^2 + CH^3 - CO.OAzH^4)$$

Le chlore les transforme en acides chlorés et chlorures d'acides.

$$(CH^3 - CO) - O - (CO - CH^3) + 2Cl = CH^3 - COCl + CH^2Cl - CO.OH$$

L'hydrogène naissant en aldéhyde et acide.

$$(CH^3 - CO) - O - (CO - CH^3) + H^2 = CH^3 - CHO + CH^3 - CO.OH$$

Le perchlorure de phosphore en chlorures d'acides.

$$(CH^3 - CO) - O - (CO - CH^3) + PhCl^5 = 2\,(CH^3 - COCl) + PhCl^3O$$

Modes de formation — On les prépare :

Par l'action d'un chlorure d'acide sur un acide monoatomique ou ses sels alcalins.

$$CH^3 - COCl + CH^3 - CO.OK = (CH^3 - CO) - O - (CO - CH^3) + KCl$$

Si le chlorure d'acide et l'acide ont un radical différent, on obtient un anhydride mixte.

$$CH^3 - COCl + C^2H^5 - CO.OK = (CH^3 - CO) - O - (CO - C^2H^5) + KCl$$

Par l'action, en tubes scellés à 165°, du sel de plomb bien sec d'un acide monoatomique sur du sulfure de carbone.

$$2\,(CH^3 - CO.O)^2\,Pb + CS^2 = 2\,(CH^3 - CO) - O - (CO - CH^3) + 2PbS + CO^2$$

ACIDES DIATOMIQUES MONOBASIQUES

Ils sont à fonction mixte acide-alcool.

Propriétés — Ils ne peuvent former qu'une seule série de sels,

$$CH^2.OH - CH^2 - CO.OM'$$

mais ils peuvent former 3 séries d'éthers :

des éthers neutres	$CH^2.OH - CH^2 - CO.OR'$
des éthers acides	$CH^2.OR' - CH^2 - CO,OH$
des diéthers neutres	$CH^2.OR' - CH^2 - CO.OR'$

Par oxydation, ils donnent :

Un acide bibasique si le groupement alcool est primaire.

$$CH^2.OH - CH^2 - CO.OH + O^2 = CO.OH - CH^2 - CO.OH + H^2O$$

Un acide-acétone si le groupement alcool est secondaire.

$$CH^3 - CH.OH - CO.OH + O = CH^3 - CO - CO.OH + H^2O$$

Des produits à molécule plus simple si le groupement alcool est tertiaire.

Par l'action de la chaleur, ils perdent une molécule d'eau et donnent, soit un anhydride, soit un acide monoatomique $C^nH^{2n-4}O^2$.

Les hydracides les transforment en acides monoatomiques monochlorés ou monobromés de la même série.

$$CH^3 - CH.OH - CO.OH + HCl = CH^3 - CHCl - CO.OH + H^2O$$

Le perchlorure de phosphore les transforme en chlorures d'acides monoatomiques monochlorés.

$$CH^3 - CH.OH - CO.OH + 2PhCl^5 = CH^3 - CHCl - COCl + 2HCl + 2(PhCl^3O)$$

qui, traités par l'eau, donnent l'acide monoatomique monochloré.

$$CH^3 - CHCl - COCl + H^2O = CH^3 - CHCl - CO.OH + HCl$$

Modes de formation. — On les obtient :

Par oxydation ménagée des glycols correspondants.

$$CH^2.OH - CH^2OH + O^2 = CH^2.OH - CO.OH + H^2O$$

Par l'action de l'oxyde d'argent humide sur les dérivés monochlorés ou monobromés des acides monoatomiques $C^nH^{2n}O$.

$$2\ (CH^2Cl - CO.OH) + Ag^2O + H^2O = 2\ (CH^2.OH - CO.OH) + 2AgCl$$

Par l'action de l'acide azoteux sur les amides-acides.

$$CH^2.AzH^2 - CO.OH + AzO.OH = CH^2.OH - CO.OH + Az^2 + H^2O$$

Par l'action prolongée d'un mélange d'eau et d'acide cyanhydrique sur une aldéhyde ou une acétone.

Dans le cas d'une aldéhyde l'acide obtenu est à fonction alcoolique secondaire.

$$CH^3 - CH.O + H.CAz + 2H^2O = CH^3 - CH.OH - CO.OAzH^4$$

Dans le cas d'une acétone, l'acide obtenu est à fonction alcoolique tertiaire.

$$CH^3 - CO - CH^3 + H.CAz + 2H^2O = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \Big\rangle C.OH - CO.OAzH^4$$

Par hydrogénation (amalgame de sodium) des acides-acétones $C^nH^{2n}O^3$.

$$CH^3 - CO - CO.OH + H^2 = CH^3 - CH.OH - CO.OH$$

Par l'action des composés zinco-métalliques ou d'un mélange de zinc et d'iodure alcoolique sur l'oxalate d'éthyle,

$$CO.OC^2H^5 - CO.OC^2H^5 + Zn\ (CH^3)^2 = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \Big\rangle CO.Zn.OC^2H^5 - CO.OC^2H^5$$

le composé obtenu, traité par l'eau, donne l'éther de l'acide,

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \Big\rangle CO.Zn.OC^2H^5 - CO.OC^2H^5 + 2H^2O = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \Big\rangle C.OH - CO.OC^2H^5 + C^2H^5.OH + Zn\ (OH)^2$$

qui, par saponification, donne l'acide.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\Big\rangle C.OH - CO.OC^2H^5 + KOH = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\Big\rangle C.OH - CO.OK + C^2H^5.OH$$

Anhydrides des acides diatomiques monobasiques.

Ils dérivent, par perte d'eau, de deux ou plusieurs molécules d'un acide diatomique monobasique.

Si l'eau éliminée est formée aux dépens des oxhydriles des groupes alcoolique et carboxyle, l'anhydride obtenu peut être considéré comme un éther mixte résultant de l'éthérification réciproque des deux groupes acide et alcool.

Lorsque l'acide n'entre dans la réaction que par l'une seulement de ses fonctions, acide ou alcool, l'anhydride obtenu possède la même atomicité et la même basicité que l'acide qui lui a donné naissance et peut être considéré comme un *acide condensé* dérivé de ce dernier.

$$\underset{\text{Acide glycolique}}{2(CH^2.OH - CO.OH)} = \underset{\text{Acide diglycolique}}{(CH^2.OH - CO) - O - (CH^2 - CO.OH)} + H^2O$$

Lorsque l'acide entre dans la réaction tout à la fois par ses deux fonctions, alcoolique et acide, l'anhydride obtenu est neutre.

$$2(CH^3 - CH.OH - CO.OH) = CH^3 - CH \left\langle \begin{matrix} O.CO \\ CO.O \end{matrix} \right\rangle CH - CH^3 + 2H^2O$$

ACIDES DIATOMIQUES BIBASIQUES

Propriétés. — Ils peuvent former deux séries de sels :

des sels acides, $CO.OH - CO.OM'$
des sels neutres, $CO.OM' - CO.OM'$

Ils peuvent donner naissance à deux séries d'éthers :

des éthers acides, $CO.OH - CO.OR'$
des éthers neutres, $CO.OR' - CO.OR'$

Par la chaleur, ils perdent une molécule d'eau et se transforment en anhydrides.

Ils peuvent former deux sortes de dérivés de substitution chlorés et bromés, résultant les uns de la substitution de l'halogène à l'hydrogène du radical, les autres (chlorures d'acides), de la substitution de l'halogène à l'hydrogène du carboxyle.

Distillés avec un excès de base, ils se décomposent en acide carbonique et hydrocarbure saturé.

$$CO.OH - C^4H^8 - CO.OH = 2CO^2 + C^4H^{10}.$$

Les acides non saturés de la même classe $C^nH^{2n-4}O^4$, possèdent des propriétés analogues, mais peuvent fixer deux atomes d'hydrogène et passer ainsi à l'état d'acides saturés, ou encore deux atomes de brome ou une molécule d'acide bromhydrique et fournir ainsi des acides saturés bibromés ou monobromés.

Modes de formation. — Les acides bibasiques s'obtiennent :

Par oxydation des glycols.

$$CH^2.OH - CH^2.OH + 4O = CO.OH - CO.OH + 2H^2O$$

Par l'action de la potasse alcoolique sur leurs nitriles.

$$CAz - CH^2 - CH^2 - CAz + 2KOH + 2H^2O = CO.OK - CH^2 - CH^2 - CO.OK + 2AzH^3$$

Par oxydation (acide azotique, permanganate de potassium) d'un grand nombre de matières organiques et surtout des corps gras.

Par l'action de l'argent en poudre sur les dérivés monochlorés ou monobromés des acides monoatomiques.

$$2(CH^2Cl - CO.OH) + Ag^2 = CO.OH - CH^2 - CH^2 - CO.OH + 2AgCl$$

Anhydrides des acides diatomiques bibasiques.

Ils dérivent d'une seule molécule d'acide par perte d'une molécule d'eau.

$$CO.OH - CH^2 - CH^2 - CO.OH = \underbrace{CO - CH^2 - CH^2 - CO}_{O} + H^2O$$

Par l'action de l'eau, ils reproduisent l'acide d'où ils dérivent, à

l'exception de l'anhydride carbonique $CO = O$ dont on ne connaît pas l'acide correspondant $CO \left\langle \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right.$

Deux molécules d'acide peuvent aussi s'unir avec perte d'une seule molécule d'eau et donner naissance à un *acide condensé* ou anhydride acide, de basicité égale à celle de l'acide qui lui a donné naissance.

$$2(CO.OH - CH^2 - CH^2 - CO.OH) = \left.\begin{matrix} CO.OH - CH^2 - CH^2 - CO \\ CO.OH - CH^2 - CH^2 - CO \end{matrix}\right\rangle O + H^2O$$

ACIDES POLYATOMIQUES

Ils sont imparfaitement connus.

Leur basicité, comme dans les précédents, dépend du nombre de groupes carboxyles CO,OH qu'ils renferment.

A ces acides correspondront donc un nombre de sels égal à leur basicité et divers éthers les uns neutres, les autres acides, résultant de la substitution de radicaux alcooliques aux oxhydriles basiques ou alcooliques qu'ils renferment.

AMIDES

Les amides dérivent des acides par substitution d'une ou plusieurs molécules d'ammoniaque AzH^3 à une ou plusieurs molécules d'oxhydrile avec élimination d'un nombre de molécules d'eau égal à celui des molécules d'oxhydrile substituées.

De même que les amines, les amides sont divisées en : *monamides*, *diamides*, etc..., suivant le nombre de molécules d'ammoniaque qu'elles renferment, et chacun de ces groupes est à son tour divisé en trois catégories : *primaire*, *secondaire*, *tertiaire*, suivant qu'une même molécule d'ammoniaque s'est substituée à une, deux ou trois molécules d'oxhydrile.

Aux acides monobasiques ne peuvent correspondre que des monamides.

Telles sont, pour l'acide acétique $CH^3 - CO.OH$:

l'acétamide $CH^3 - CO.AzH^2$, monamide primaire.

la diacétamide $\left.\begin{matrix} CH^3 - CO \\ CH^3 - CO \end{matrix}\right\rangle$ AzH monamide secondaire

la triacétamide $\left.\begin{matrix} CH^3 - CO \\ CH^3 - CO \\ CH^3 - CO \end{matrix}\right\rangle$ — Az monamide tertiaire.

Si l'acide est en même temps polyatomique, les amides formées seront à fonction mixte, telle est :

la lactamide $CH^3 - CH.OH - CO.AzH^2$ amide-alcool.

Aux acides bibasiques correspondent des monamides et des diamides.

Telles sont, pour l'acide oxalique CO.OH — CO.OH :

l'acide oxamique $CO.OH - CO.AzH^2$, monamide primaire acide
l'oxamide $CO.AzH^2 - CO.AzH^2$, diamide primaire

Si l'acide est en même temps d'atomicité supérieure à deux, les amides formées seront à fonction mixte, telle est:

la malodiamide $CO.AzH^2 - CH^2 - CH.OH - CO.AzH^2$, diamide-alcool.

Aux acides polybasiques correspondront, par analogie, des monamides, diamides, triamides... primaires, secondaires, tertiaires.

AMIDES DES ACIDES MONOATOMIQUES

Monamides primaires.

Propriétés. — Elles sont solides, cristallisables, volatiles sans décomposition, solubles dans l'alcool et l'éther.

Elles sont neutres, mais peuvent former, dans certains cas, avec les acides ou les bases des combinaisons peu stables.

Par hydratation (eau à 200° en tubes scellés) elles donnent le sel ammoniacal correspondant.

$$CH^3 - COAzH^2 + H^2O = CH^3 - CO.OAzH^4$$

La même réaction a lieu quand on les chauffe avec des bases ou des acides minéraux dilués, mais alors le sel ammoniacal est décomposé par la base ou l'acide.

Par l'action des agents déshydratants (anhydride phosphorique) elles donnent des nitriles.

$$CH^3 - CO.AzH^2 = CH^3 - CAz + H^2O$$

Par l'action des chlorures d'acides elles donnent une diamide.

$$CH^3 - CO.AzH^2 + CH^3 - COCl = \left.\begin{matrix} CH^3 - CO \\ CH^3 - CO \end{matrix}\right\rangle AzH + HCl.$$

Les éthers simples les transforment en une alcalamide.

$$CH^3 - COAzH^2 + C^2H^5I = \left.\begin{matrix} CH^3 - CO \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\rangle AzH + IH$$

Par l'action de l'acide azoteux, elles se décomposent en azote, eau et acide correspondant.

$$CH^3 - COAzH^2 + AzO.OH = CH^3 - CO.OH + 2Az + H^2O$$

Modes de formation. — On les obtient :

Par l'action de la chaleur sur le sel ammoniacal de l'acide correspondant.

$$CH^3 - CO.OAzH^4 = CH^3 - CO.AzH^2 + H^2O$$

Par l'action de l'ammoniaque sur un éther composé.

$$CH^3 - CH^2 - CO.O(C^2H^5) + AzH^3 = CH^3 - CH^2 - CO.AzH^2 + C^2H^5.OH$$

Par l'action de l'ammoniaque sur un anhydride acide.

$$(CH^3 - CO) - O - (CO - CH^3) + 2AzH^3 = CH^3 - CO.AzH^2 + CH^3 - CO.OAzH^4$$

Par l'action du gaz ammoniac sur un chlorure d'acide.

$$CH^3 - COCl + 2AzH^3 = CH^3 - CO.AzH^2 + AzH^4Cl.$$

Monamides secondaires.

Propriétés. — Elles possèdent des propriétés acides.

Elles sont facilement solubles dans l'ammoniaque.

Elles peuvent échanger leur dernier atome d'hydrogène contre un métal et donner ainsi une monamide tertiaire métallique.

Modes de formation. — On les obtient :

Par l'action des chlorures d'acides sur les amides primaires.

$$CH^3 - CO.AzH^2 + CH^3 - COCl = \left.\begin{matrix} CH^3 - CO \\ CH^3 - CO \end{matrix}\right\rangle AzH + HCl$$

Par l'action, à haute température, de l'acide chlorhydrique sur les amides primaires.

$$2(CH^3 - CO.AzH^2) + HCl = \left.\begin{matrix} CH^3 - CO \\ CH^3 - CO \end{matrix}\right\rangle AzH + AzH^4Cl.$$

Monamides tertiaires.

Elles sont très peu connues.

AMIDES DES ACIDES DIATOMIQUES MONOBASIQUES

Elles sont peu connues.

Les monamides primaires R. OH — $COAzH^2$ s'obtiennent par l'action d'un anhydride d'acide ou d'un éther composé sur l'ammoniaque.

AMIDES DES ACIDES DIATOMIQUES BIBASIQUES

Monamides primaires ou acides amiques.

Propriétés. — Elles sont en général solides, solubles dans l'eau, non distillables sans décomposition.

Elles fonctionnent comme des acides monobasiques et donnent naissance à des sels bien définis, souvent cristallisables et à des éthers ou *améthanes*. $CO.O\ (C^2H^5) - CO.AzH^2$.

Par hydratation, elles se transforment en sel ammoniacal acide.

$$CO.OH - COAzH^2 + H^2O = CO.OH + CO.OAzH^4$$

Par les agents déshydratants (anhydride phosphorique), elles donnent des imides.

$$CO.OH - CH^2 - CH^2 - CO.AzH^2 = \underbrace{CO - CH^2 - CH^2 - CO}_{AzH} + H^2O$$

L'acide azoteux les transforme en acide correspondant avec formation d'eau et dégagement d'azote.

$$CO.OH - COAzH^2 + AzO^2H = CO.OH - CO.OH + H^2O + Az^2.$$

Modes de formation. — On les obtient :

Par distillation du sel ammoniacal acide de l'acide correspondant.

$$CO.OH - CO.OAzH^4 = CO.OH - CO.AzH^2 + H^2O$$

Par l'action incomplète d'un alcali sur une diamide.

$$COAzH^2 - CO.AzH^2 + KOH = CO.OK - CO.AzH^2 + AzH^3$$

Par l'action de l'eau bouillante sur une imide ou plutôt sur son dérivé argentique.

$$\underbrace{CO - CH^2 - CH^2 - CO}_{AzAg} + H^2O = CO.OAg - CH^2 - CH^2 - CO.AzH^2.$$

Monamides secondaires ou imides.

Propriétés. — Elles possèdent des propriétés acides et donnent naissance à des sels par substitution d'un métal à l'hydrogène du radical imidogène AzH.

$$CO = AzH + KOH = CO = AzK + H^2O$$

Elles peuvent fixer deux molécules d'eau et se transformer en sel ammoniacal acide.

$$\underbrace{CO - CH^2 - CH^2 - CO}_{AzH} + 2H^2O = CO.OAzH^4 - CH^2 - CH^2 - CO\,OH$$

Par ébullition avec de l'ammoniaque aqueuse elles donnent des diamides neutres.

$$CO = Az + AzH^3 = CO \begin{cases} AzH^2 \\ AzH^2 \end{cases}$$

Modes de formation. — On les obtient :

Par l'action de la chaleur sur les sels ammoniacaux acides des acides bibasiques.

$$CO.OAzH^4 - CH^2 - CH^2 - CO.OH = \underbrace{CO - CH^2 - CH^2 - CO}_{AzH} + 2H^2O$$

Par l'action de la chaleur sur les diamides.

$$CO.AzH^2 - CH^2 - CH^2 - CO.AzH^2 = \underbrace{CO - CH^2 - CH^2 - CO}_{AzH} + AzH^3.$$

Par l'action des déshydratants sur les acides amiques.

$$CO.AzH^2 - CH^2 - CH^2 - CO.OH = \underbrace{CO - CH^2 - CH^2 - CO}_{AzH} + H^2O$$

Par l'action de l'ammoniaque sur les anhydrides des acides diatomiques bibasiques.

$$\underbrace{CO - CH^2 - CH^2 - CO}_{O} + AzH^3 = \underbrace{CO - CH^2 - CH^2 - CO}_{AzH} + H^2O$$

Monamides tertiaires.

Elles ne sont pas connues.

Diamides primaires.

Propriétés. — Par hydratation elles se transforment en sel ammoniacal neutre de l'acide correspondant.

$$CO.AzH^2 - CO.AzH^2 + 2H^2O = CO.OAzH^4 - CO.OAzH^4$$

Par déshydratation elles paraissent devoir donner des nitriles.

$$CO.AzH^2 - COAzH^2 = CAz - CAz + 2H^2O$$

Par l'action de la chaleur elles se transforment en imides par perte d'ammoniaque.

$$CO.AzH^2 - CH^2 - CH^2 - COAzH^2 = CO - CH^2 - CH^2 - CO + AzH^3$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \diagdown\!\!\!

AMIDES DES ACIDES POLYATOMIQUES

Elles sont peu connues.

Si l'acide est monobasique, l'amide sera neutre.

Si l'acide est polybasique, l'amide pourra être neutre si tous les oxhydriles des carboxyles CO.OH de l'acide sont substitués; dans le cas contraire, elle sera acide et de basicité égale au nombre de carboxyles restés intacts, tel est l'acide malamique $CO.AzH^2$ — $CH.OH$ — CH^2 — $CO.OH$ qui est tout à la fois monamide primaire, acide monobasique et alcool secondaire.

ALCALAMIDES

On peut les considérer comme des amides renfermant tout à la fois un radical alcoolique et un radical acide. Tel est par exemple :

l'éthylacétamide $\left.\begin{matrix} CH^3 - CO \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\rangle AzH.$

On les prépare comme les amides en remplaçant dans la réaction l'ammoniaque par une amine.

AMIDINES

Elles résultent de la substitution du radical $(AzH)''$ à l'oxygène des amides.

Ainsi :

à l'acétamide $CH^3 - CO.AzH^2$, correspond :
l'éthénylamidine $CH^3 - C(AzH)(AzH^2)$

Chacun des groupes AzH et AzH^2 peut en outre être modifié par substitution.

On ne connaît que les amidines dérivant des acides monobasiques.

Propriétés. — Ce sont des bases énergiques formant avec les acides des sels cristallisés.

Elles sont très peu stables et décomposables par l'eau.

Modes de formation. — On les obtient par l'action de l'ammoniaque ou d'une amine en solution alcoolique sur les produits de la réaction de l'acide chlorhydrique sur un mélange d'un nitrile et d'un alcool.

$$HCl + CH^3 - CH^2 - CAz + C^4H^9.OH = \left(CH^3 - CH^2 - C \begin{cases} AzH \\ O.C^4H^9 \end{cases}\right) HCl$$

$$\left(CH^3 - CH^2 - C \begin{cases} AzH \\ OC^4H^9 \end{cases}\right) HCl + AzH^3 =$$

$$\left(CH^3 - CH^2 - C \begin{cases} AzH \\ AzH^2 \end{cases}\right) HCl + C^4H^9.OH$$

NITRILES

Les nitriles dérivent des amides primaires par élimination d'une molécule d'eau dans le groupe ($- CO.AzH^2$).

Ils renferment donc le groupement caractéristique ($- C \equiv Az$) dans lequel l'azote est triatomique.

à une monamide $CH^3 - CO.AzH^2$ correspond le nitrile $CH^3 - CAz$.

à une diamide $\begin{matrix} CH^2 - CO.AzH^2 \\ | \\ CH^2 - CO.AzH^2 \end{matrix}$ correspond le dinitrile $\begin{matrix} CH^2 - CAz \\ | \\ CH^2 - CAz \end{matrix}$

Nitriles.

Propriétés. — Par les agents d'hydratation, ils peuvent fixer successivement deux molécules d'eau et donner d'abord une amide,

$$CH^3 - CAz + H^2O = CH^3 - CO.AzH^2$$

puis un sel ammoniacal.

$$CH^3 - CO.AzH^2 + H^2O = CH^3 - CO.OAzH^4$$

Par l'hydrogène naissant ils se transforment en amines primaires.

$$CH^3 - CAz + 4H = CH^3 - CH^2.AzH^2$$

Ils se combinent aux acides organiques pour former des amides secondaires.

$$H - C.Az + CH^3 - CO.OH = \left.\begin{matrix} H - CO \\ CH^3 - CO \end{matrix}\right\rangle AzH$$

Ils s'unissent aux hydracides par simple addition. La combinaison obtenue est peu stable et décomposable par l'eau en amide et sel ammoniacal.

Modes de formation. — On les obtient :

Par distillation d'une monamide primaire ou d'un sel ammoniacal avec de l'anhydride phosphorique.

$$CH^3 - CO.AzH^2 = CH^3 - CAz + H^2O$$
$$CH^3 - CO.OAzH^4 = CH^3 - CAz + 2H^2O$$

Par l'action du cyanure de potassium sur un iodure alcoolique.

$$AzCK + CH^3 - CH^2I = CH^3 - CH^2 - CAz + IK$$

Par distillation d'un mélange de cyanure de potassium et du sel de potassium d'un éther sulfurique acide.

$$AzCK + SO^2 \left\langle \begin{matrix} O(CH^3 - CH^2) \\ OK \end{matrix} \right. = CH^3 - CH^2 - CAz + SO^2 \left\langle \begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix} \right.$$

Dinitriles.

Propriétés. — Par hydratation ils donnent le sel ammoniacal de l'acide bibasique correspondant.

$$\begin{matrix} CH^2 - CAz \\ | \\ CH^2 - CAz \end{matrix} + 4H^2O = \begin{matrix} CH^2 - CO.OAzH^4 \\ | \\ CH^2 - CO.OAzH^4 \end{matrix}$$

Modes de formation. — On les obtient :

Par l'action du cyanure de potassium sur les bibromures des hydrocarbures éthyléniques.

$$\begin{array}{l} CH^2.Br \\ | \\ CH^2.Br \end{array} + 2AzCK = \begin{array}{l} CH^2 - CAz \\ | \\ CH^2 - CAz \end{array} + 2KBr$$

CARBYLAMINES

Les carbylamines sont isomères avec les nitriles.

Elles renferment le groupement caractéristique ($C \equiv Az -$) dans lequel l'azote est pentatomique :

Propriétés. — Ce sont des liquides à réaction neutre, d'odeur alliacée très désagréable.

Elles sont facilement oxydables et se transforment en imides.

$$CAz - C^2H^5 + O = CO.Az(C^2H^5)$$

Par les agents d'hydratation elles donnent de l'acide formique et une amine.

$$CAz - C^2H^5 + 2H^2O = C^2H^5.AzH^2 + H - CO.OH$$

Modes de formation. — On les obtient :

Par l'action du cyanure d'argent sec sur un iodure alcoolique à 100°, il se forme un cyanure double,

$$2(AgCAz) + CH^3 - CH^2I = (CH^3 - CH^2 - Az,C)(AgCAz) + AgI$$

qui, traité par le cyanure de potassium, donne la carbylamine.

$$(CH^3 - CH^2 - AzC)(AgCAz) + KCAz = CH^3 - CH^2 - AzC + KCAz,AgCAz$$

SÉRIE GRASSE

HYDROCARBURES

HYDROCARBURES SATURÉS C^nH^{2n+2}

MÉTHANE CH^4

(*Hydrure de méthyle.*)

Etat naturel. — On le rencontre dans la vase des marais, dans les mines de houille (grisou), dans tous les gaz inflammables émanant du sol, dans les gaz intestinaux.

Propriétés. — Gaz incolore, inodore, sans saveur, liquéfiable dans l'appareil Cailletet. D = 0,558 ; poids du litre = 0gr.716. L'eau en dissout 1/20 de son volume, l'alcool la moitié.

Préparation. — On l'obtient en chauffant dans une cornue un mélange de 4 parties d'acétate de sodium et 10 parties de chaux sodée en poudre.

$$C^2H^3NaO^2 + NaOH = CH^4 + CO^3Na^2$$

Pour l'avoir pur, on le fait passer dans un flacon contenant de l'acide sulfurique concentré. On le recueille sur l'eau ou le mercure.

DÉRIVÉS CHLORÉS

Méthane monochloré. CH^3Cl

(*Chlorure de méthyle.*)

Propriétés. — Gaz incolore, d'odeur éthérée, liquéfiable à — 23°

ou à + 15° sous la pression de 4 atmosphères. $D_0 = 0,9523$; poids du litre, 1gr.228. L'eau en dissout 4 fois son volume ; il est très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique.

Préparation. — On l'obtient par l'action d'un courant de gaz chlorhydrique sec sur une solution chaude de 1 partie de chlorure de zinc dans 2 parties d'alcool méthylique.

On le prépare, *industriellement*, par distillation, dans des cornues en fonte, du chlorhydrate de triméthylamine, produit secondaire de la fabrication du salin de betteraves. (Voir *Méthylamines.*)

Vers 260°, il se forme du chlorhydrate de méthylamine et se dégage un mélange de triméthylamine et de chlorure de méthyle

$$3(CH^3)^3Az.HCl = (CH^3)AzH^2.HCl + 2(CH^3)^3Az + 2CH^3.Cl$$

puis, à 305°, le chlorhydrate de méthylamine formé se décompose en ammoniaque et chlorure de méthyle.

$$(CH^3)AzH^2.HCl = CH^3.Cl + AzH^3$$

Les vapeurs sont dirigées dans de l'acide chlorhydrique qui absorbe l'ammoniaque et la triméthylamine entraînée, tandis que le chlorure de méthyle, lavé à la lessive de soude et séché sur du chlorure de calcium, est refoulé, au moyen d'une pompe, dans des cylindres de cuivre où il se liquéfie. On le livre au commerce dans des bouteilles en cuivre de la forme des siphons d'eau de Seltz.

L'eau acide où se sont condensées l'ammoniaque et la triméthylamine, soumise à l'évaporation, fournit du sel ammoniac et les eaux mères rentrent dans la fabrication.

Applications. — Le chlorure de méthyle est employé pour la production du froid ; en activant son évaporation par une injection d'air, on obtient des abaissements de température de — 55°. Il sert à la fabrication des couleurs d'aniline méthylées et à l'extraction des parfums.

Méthane dichloré. CH^2Cl^2

(*Chlorure de méthylène.*)

Liquide bouillant à 41°, 6.

On l'obtient, comme produit secondaire, dans la fabrication du chloroforme, par l'action du chlore sur le chlorure de méthyle.

$$CH^3.Cl + Cl^2 = CH^2Cl^2 + HCl$$

Il est employé en médecine comme succédané du chloroforme.

Méthane trichloré. $CHCl^3$

(*Chloroforme.*)

Propriétés. — Liquide bouillant à 60°, 8, presque insoluble dans l'eau $\left(\frac{1}{100}\right)$, soluble dans l'alcool et l'éther. D = 1,48. Il dissout un grand nombre de corps. Il s'altère lentement à l'air et à la lumière en donnant du gaz chloroxycarbonique $COCl^2$, additionné d'alcool il est moins altérable.

Préparation. — Il se forme par l'action du chlorure de chaux sur tous les composés renfermant le groupe CH^3 uni à un atome de carbone.

Industriellement, on le prépare par l'action d'un mélange de chlorure de chaux et de chaux délayés dans l'eau, sur l'alcool ordinaire.

Dans cette opération, le chlorure de chaux transforme l'alcool en aldéhyde,

$$CH^3 - CH^2.OH + 2Cl = CH^3 - CHO + 2HCl$$

puis l'aldéhyde en chloral,

$$CH^3 - CHO + 6Cl = CCl^3 - CHO + 3HCl$$

que la chaux décompose en chloroforme et formiate, qui, en s'oxydant, peut donner de l'acide carbonique qui boursoufle la masse

$$2\,CCl^3 - CHO + Ca\,(OH)^2 = (H - CO.O)^2\,Ca + 2CHCl^3$$

On introduit dans un grand alambic en cuivre un mélange de 20 parties de chlorure de chaux, 10 parties de chaux, 3 parties d'alcool ordinaire, et 80 parties d'eau. On met l'agitateur en marche et on fait arriver dans la masse un peu de vapeur. Dès que la réaction commence, on interrompt l'arrivée de vapeur et la distillation continue d'elle-même. Dès qu'elle se ralentit, on ajoute une nouvelle quantité du mélange primitif et on opère comme précédemment. Finalement on distille tant que le produit précipite par l'eau.

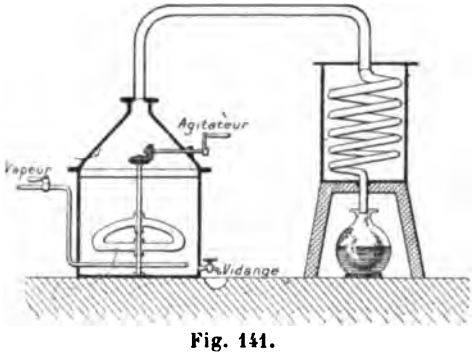


Fig. 141.

On purifie le chloroforme en l'agitant successivement avec de l'acide sulfurique, de l'eau, de la lessive de soude et le rectifiant en présence d'une petite quantité d'huile.

On le prépare encore par l'action du chlore sur le chlorure de méthyle.

$$CH^3Cl + 2Cl^2 = CHCl^3 + 2HCl$$

Il est alors mélangé de méthane dichloré et de tétrachlorure de carbone dont on le sépare par distillation.

Applications. — Le chloroforme est employé en médecine comme anesthésique sous forme d'inhalations et, à l'intérieur, comme calmant.

Méthane tétrachloré. CCl^4

(*Tétrachlorure de carbone.*)

Propriétés. — Liquide bouillant à 76°, 1, insoluble dans l'eau. soluble dans l'alcool et l'éther. $D_{20} = 1,599$.

Préparation. — On l'obtient en faisant passer du chlore jusqu'à

saturation dans du sulfure de carbone additionné de 0 gr. 5 d'iode par litre.

$$CS^2 + 8Cl = CCl^4 + 2SCl^2$$

La réaction terminée, on ajoute du soufre en poudre pour transformer le tétrachlorure de soufre formé en protochlorure et on distille. Le produit distillé, contenant encore un peu de chlorure de soufre, est agité avec de la lessive de soude, puis rectifié.

DÉRIVÉS BROMÉS

Méthane monobromé. CH^3Br

(*Bromure de méthyle.*)

Il bout vers + 5°. D = 1,732.

On l'obtient en ajoutant peu à peu 7 parties de phosphore à une solution, refroidie à — 5°, de 30 parties de brome dans 200 parties d'alcool méthylique. Après réaction, on distille entre 20-25°.

$$4CH^3.OH + PhBr^5 = PhO^4H^3 + HBr + 4CH^3.Br$$

On le conserve en tubes scellés.

Méthane tribromé. $CHBr^3$

(*Bromoforme.*)

Il bout à 150° et se solidifie à — 9°. D = 2,7.

On l'obtient en ajoutant peu à peu du brome à une solution refroidie de 1 partie de potasse dans 1 partie d'alcool méthylique, jusqu'à coloration rouge. Le bromoforme se dépose, on le sèche et on le rectifie.

Méthane tétrabromé. CBr^4

(*Tétrabromure de carbone.*)

Lames cristallines, fusibles à 91°, bouillant à 189°,5, altérables à la lumière, solubles dans l'alcool bouillant, l'éther, le chloroforme.

On l'obtient par l'action du brome et de l'iode sur le sulfure de de carbone en tubes scellés à 150°.

DÉRIVÉS IODÉS

Méthane monoiodé. $CH^3.I$

(*Iodure de méthyle.*)

Liquide bouillant à 43°,8. D = 2,25.

On le prépare:

a. — Par distillation d'un mélange de 10 parties d'alcool méthylique et 5 parties d'iode, auquel on ajoute peu à peu 1 partie de phosphore.

b. — Par distillation d'un mélange, parties égales, d'alcool méthylique, d'acide chlorhydrique concentré et d'iodure de potassium. Le produit distillé est précipité par l'eau et rectifié (Wanklyn).

Méthane triiodé. CHI^3

(*Iodoforme.*)

Propriétés.— Paillettes jaunes nacrées, d'odeur safranée, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, les huiles grasses et essentielles. D = 2,0. Il fond à 115-120°, puis se volatilise en se décomposant. Ses solutions s'altèrent à la lumière.

Préparation. — Il se forme dans un grand nombre de réactions par l'action de l'iode, en présence des alcalis, sur diverses substances organiques.

On le prépare, *industriellement*, en chauffant vers 60-80° une solution de 2 parties de carbonate de sodium cristallisé dans 10 parties d'eau et 1 partie d'alcool et y ajoutant peu à peu 1 partie d'iode. L'iodoforme se dépose. Avant que le refroidissement soit complet, on décante la liqueur, on y ajoute une nouvelle dose de carbonate de sodium et d'alcool, on chauffe à 80° et on y fait passer un courant de chlore. Par le refroidissement une nouvelle

quantité d'iodoforme se sépare. Le rendement est moitié du poids de l'iode employé.

Applications. — On l'emploie en médecine comme anesthésique local.

Méthane tétraiodé. CI^4

(*Tétraiodure de carbone.*)

Cristaux rouge foncé, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone. $D_{20} = 4,32$.

On l'obtient par l'action, à 0°, de l'iodure d'aluminium sur le tétrachlorure de carbone, en solution sulfocarbonique.

ÉTHANE. $CH^3 — CH^3$

(*Hydrure d'éthyle.*)

Propriétés. — Gaz incolore, d'odeur éthérée, insoluble dans l'eau; l'alcool en dissout une fois et demi son volume. D = 1,075; poids du litre, 1,343. Il brûle avec une flamme bleuâtre.

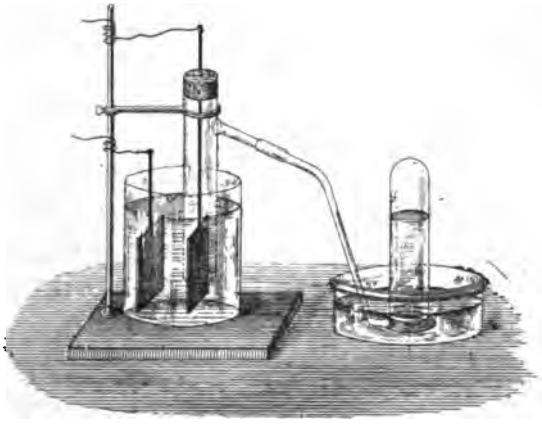


Fig. 142.

Préparation. — On l'obtient par électrolyse d'une solution aqueuse

d'acétate de potassium à 35 p. 100. L'éthane prend naissance par suite de la combustion de l'acide acétique sous l'influence de l'oxygène provenant de la décomposition de l'eau.

$$2(CH^3 - CO.OK) + O = CH^3 - CH^3 + CO^3K^2 + CO^2$$

On le purifie par des lavages à la soude et à l'acide sulfurique fumant.

DÉRIVÉS CHLORÉS, BROMÉS, IODÉS

Les *éthanes chlorés* se forment par l'action du chlore sur l'éthane à la lumière diffuse ou au soleil.

L'*éthane monochloré* ou *chlorure d'éthyle* $CH^3 - CH^2Cl$, bout à + 12°. $D_0 = 0,920$. On l'obtient par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool additionné de chlorure de zinc fondu.

L'*éthane perchloré* ou *sesquichlorure* de carbone C^2Cl^6 est en cristaux fusibles à 160°, bouillant à 182°, solubles dans l'alcool et l'éther.

On l'obtient, *industriellement*, en faisant passer un mélange de 4 volumes de chlore et 3 volumes de chlorure d'éthyle sur du noir animal chauffé à 30°. Il est employé, comme oxydant, dans la fabrication des couleurs d'aniline.

Les *éthanes bromés* se forment par l'action du brome, à 170-200°, sur l'éthane monobromé.

L'*éthane monobromé* ou *bromure d'éthyle* bout à 40°, 7. $D_0 = 1,473$. On l'obtient par l'action de l'acide bromhydrique sur l'éthylène ou l'alcool éthylique, ou par l'action du bromure de phosphore (phosphore rouge et brome) sur l'alcool éthylique.

L'*éthane monoiodé* ou *iodure d'éthyle* $CH^3 - CH^2I$ bout à 70°. $D_0 = 1,975$. On l'obtient par l'action de l'acide iodhydrique à 100° sur l'éthylène ou l'alcool éthylique ou par distillation d'un mélange d'alcool, d'iode et de phosphore rouge.

PROPANE. $CH^3 — CH^2 — CH^3$.

(*Hydrure de propyle.*)

Gaz incolore, liquéfiable, très peu soluble dans l'eau ; l'alcool en dissout 6 fois son volume.

Il se rencontre dans les gaz qui se dégagent des pétroles de l'Amérique du Nord.

On l'obtient par l'action du zinc et de l'acide chlorhydrique sur l'iodure d'isopropyle.

AUTRES HYDROCARBURES DE LA SÉRIE SATURÉE

Les *butanes* C^4H^{10} sont gazeux, facilement liquéfiables, les *pentanes* C^5H^{12} et leurs homologues supérieurs sont liquides.

Leur mélange constitue la plus grande partie des huiles de pétrole et de boghead. On les rencontre également dans les produits de la distillation des corps gras dans un courant de vapeur d'eau surchauffée.

INDUSTRIE DU PÉTROLE

Les deux grands centres de production du pétrole sont l'Amérique, dans la Pensylvanie, l'Ohio, la Virginie, le Kentucky, le Canada et, en Russie, les environs de Bakou.

Diverses hypothèses ont été émises sur son origine, telles que : la décomposition des plantes et animaux marins, la distillation au sein de la terre de certains schistes bitumineux ou encore l'action de l'eau, à haute température et sous forte pression, sur des composés de fer, de manganèse et de carbone.

Le pétrole se trouve en général renfermé dans les fissures du sol avec de l'eau douce ou salée qui occupe la partie inférieure du gisement, tandis que la partie supérieure est remplie de gaz inflammables. Suivant le point où la sonde pénètre dans la cavité pétrolifère, on a du gaz, du pétrole ou de l'eau. Certains puits

fournissent ainsi des quantités de gaz considérables qu'on utilise comme agent de chauffage et d'éclairage.

Pétrole d'Amérique.

Il se présente, tantôt sous la forme d'une masse épaisse, noirâtre et visqueuse, tantôt sous forme d'un liquide fluide et peu coloré. Il est constitué, en grande partie, par des hydrocarbures saturés C^nH^{2n+2}, mélangés à des proportions variables d'héxahydrures des carbures aromatiques $C^nH^{2n-6}H^6$, ainsi qu'à quelques composés sulfurés et oxygénés. Les gaz qu'il renferme en dissolution sont surtout constitués par du méthane, de l'éthane, de l'éthylène, de l'hydrogène, de l'acide carbonique.

Extraction. — L'extraction du pétrole se fait au moyen de puits tubés de 25 à 250 et 300 mètres de profondeur. L'huile assez souvent jaillit par suite de la pression exercée par les gaz intérieurs; plus tard, on l'extrait au moyen de pompes mus par la vapeur. Cette huile est tantôt expédiée brute en Europe, tantôt épurée sur place dans des usines spéciales où elle est amenée par des canalisations souterraines.

Epuration. — Elle consiste en une distillation fractionnée suivie de traitements à l'acide sulfurique et à la soude, et quelquefois d'une rectification.

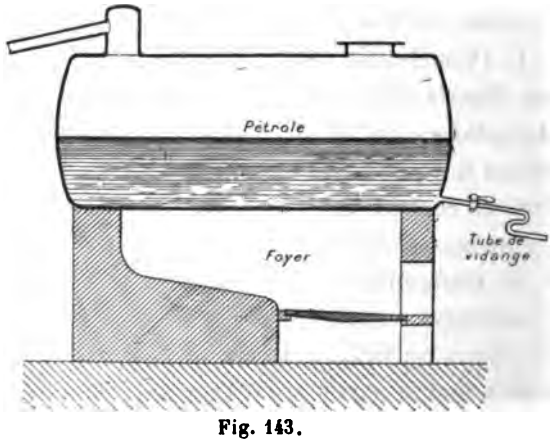


Fig. 143.

La distillation s'effectue dans de grands alambics cylindri-

ques en tôle, chauffés à feu nu, de 25,000 à 400,000 litres de capacité. Les produits distillés sont condensés dans des serpentins en fer refroidis et sont fractionnés d'après leur densité ; en général, une élévation de température de 5°,5 correspond à une augmentation de densité de 1° B.

Lorsque les 4/5 environ du pétrole ont passé à la distillation, on laisse refroidir l'appareil jusqu'à 150 ou 200° et, par un tube de décharge en fer, on envoie le résidu dans de petits appareils distillatoires en fonte (*diables* ou *black-pot*) dans lesquels la distillation s'achève. Ce tube de décharge est recourbé en S en divers endroits afin de permettre son allongement, sous l'influence de l'élévation de température, au moment de la vidange de l'appareil.

100 parties d'huile à 45° B. donnent en moyenne :

1 à 2 parties d'éther de pétrole à 90-80° B.
12 à 15 parties de naphte ou essence à 80-60° B.
60 parties d'huile à brûler à 60-36° B.
20 parties d'huile paraffinée au-dessous de 36° B.
3 parties de coke.

Les pertes s'élèvent à 2 p. 100.

Afin de se rendre compte de la marche de la distillation, les jets d'huile condensée, avant de se rendre dans les réservoirs, traversent une lanterne close en verre, ce qui, tout en permettant d'observer l'allure de l'opération, évite toute perte par évaporation et toute chance d'incendie.

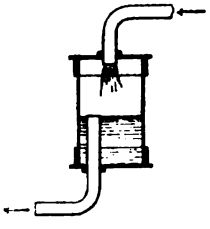


Fig. 144.

Quant aux gaz qui se dégagent au commencement de l'opération et qui étaient dissous dans l'huile (méthane, éthane, propane, butane) ainsi que ceux qui prennent naissance dans les black-pot lorsque la température a atteint 300° (éthylène, propylène, butylène, acétylène, crotonylène, etc...), on les recueille en général dans un gazomètre pour les utiliser pour l'éclairage de l'usine ou pour le chauffage des appareils.

Les essences et huiles ainsi obtenues sont ensuite épurées par des traitements successifs à l'acide sulfurique et à la soude.

Pour les huiles ces traitements s'effectuent dans de vastes réservoirs doublés de plomb. L'acide sulfurique, refoulé par une pression d'air, est déversé à la partie supérieure de l'appareil par un tube de plomb perforé et l'agitation est produite par une insufflation d'air au moyen d'un serpentin percé de trous. Assez souvent, on effectue deux traitements successifs à l'acide; le premier, avec une proportion très minime d'acide, qui a pour but de déshydrater l'huile, et le second, pendant une heure, avec à 1,5 à 2 p. 100 d'acide sulfurique à 66° B. Après repos, on soutire l'acide qui est noir et goudronneux, on lave l'huile à l'eau, puis on la soumet à un traitement d'une heure avec 2 p. 100 de lessive de soude à 14° B. Après repos on soutire la lessive, on lave l'huile à l'eau et on la filtre à travers une couche de sel marin désséché pour la déshydrater.

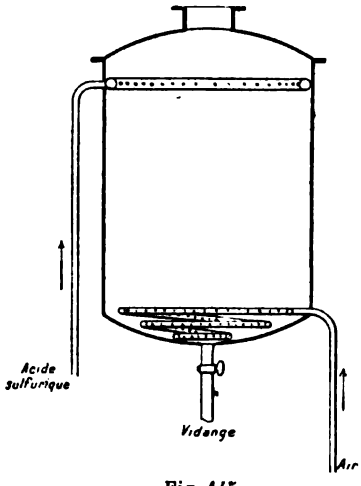


Fig. 145.

Les essences sont soumises aux mêmes traitements, mais, à cause de leur grande volatilité, l'agitation avec l'acide sulfurique ou la soude est produite, en vase clos, au moyen d'un agitateur mécanique. Leur épuration terminée on les soumet à une rectification dans des alambics chauffés à la vapeur.

Les huiles de densité supérieure à 36° B. renfermant de la paraffine, sont abandonnées pendant une semaine dans une cave dont la température est maintenue à — 3° ou — 4° au moyen d'appareils ou de mélanges frigorifiques. Elles se prennent en une masse cristalline qui, pressée, fournit de l'huile lubréfiante. Le résidu, constitué par de la paraffine impure, est fondu dans une chaudière par une injection de vapeur et additionné de 1 p. 100 de lessive de soude et de 25 p. 100 de naphte. On soutire la lessive, on soumet la masse au refroidissement et la paraffine cristallise. Exprimée à la presse hydraulique, elle fond à 54-55°. Quant à l'huile qui en provient, elle est rectifiée.

Finalement, après ces divers traitements, on obtient :

Ether de pétrole	1 1/2	densité	85°	Baumé	
Essence	16 1/2	—	70°	—	bouillant de 60 à 150°
Huile d'éclairage	54	—	47°	—	— 150 à 250°
Huile lubréfiante	17 1/2	—	32°	—	au delà de 250°
Paraffine	2				
Perte et coke	10				
	100				

Les acides noirs, résultant de l'épuration des huiles, sont abandonnés quelque temps dans des citernes, l'huile qui surnage, lavée avec les lessives de soude ayant servi à l''épuration, rentre dans la fabrication et l'acide, débarrassé d'huile, peut être utilisé pour la fabrication des superphosphates.

Usages des produits de la distillation du pétrole. — *Ether de pétrole.* — Liquide incolore, très volatil, odorant ; il est utilisé pour la carburation du gaz. Par distillation on en extrait un liquide de $d = 0,625$, bouillant à + 15° qui, par évaporation à l'air, abaisse la température à — 23° et est employé comme anesthésique local.

Essence de pétrole. — Liquide incolore, odorant, inflammable à la température ordinaire. Il est employé dans les lampes à éponge et la fabrication des vernis et peintures.

Huile d'éclairage. — Liquide légèrement jaunâtre et fluorescent employé pour brûler dans des lampes spéciales. Son point d'inflammation doit être supérieur à + 35°.

Huile lubréfiante. — Elle sert au graissage des machines. A l'état brut elle est quelquefois employée comme combustible pour foyers industriels.

Paraffine. — Elle est employée dans la fabrication des bougies et des allumettes dites paraffinées et, en remplacement de la cire, dans un grand nombre de ses applications et pour imperméabiliser les étoffes.

Vaseline. — C'est un mélange de paraffine et d'hydrocarbures à point d'ébullition élevé. — Masse onctueuse, blanche ou rougeâtre,

inodore et insipide. Elle fond à 35° et bout vers 300° A + 50° sa densité = 0,84. On l'obtient en distillant du pétrole brut de façon à en éliminer les produits volatils et abandonnant le résidu, mélangé à 6 fois son poids de noir animal en poudre, pendant vingt-quatre heures à une température de 50°. On épuise ensuite la masse par de l'éther qui, soumis à la distillation, laisse la vaseline comme résidu. Elle est utilisée pour remplacer l'axonge dans toutes ses applications en pharmacie et en parfumerie.

Pétrole de Bakou.

Il se distingue du pétrole américain en ce qu'il renferme beaucoup moins d'hydrocarbures volatils et qu'il est dépourvu à peu près complètement d'hydrocarbures solides ou paraffinés. Sa densité est d'environ 0,870 à 0,875. Il est constitué en grande partie par des hexahydrures de la série aromatique $C^n H^{2n-6} H^6$.

Extraction. — Elle s'effectue comme celle du pétrole d'Amérique. Au sortir des puits, on l'envoie par des canaux de bois dans des lacs où il dépose le sable qu'il tient en suspension.

Epuration. — Son épuration se fait également comme celle du pétrole américain. L'huile est distillée dans des alambics de 200 hectolitres de capacité, lavée à l'acide sulfurique et à la soude, puis rectifiée. On en extrait ainsi, par fractionnements, un peu d'essence ($d = 0,787$) et 25 p. 100 d'huile à brûler ($d = 0,820$) ; le résidu (d = 0, 903) est utilisé comme huile de graissage. Celle-ci est assez recherchée parce qu'elle possède une viscosité considérable, elle est inodore et peut supporter des températures très basses sans se solidifier ; elle est connue sous les noms d'*oléonaphte* ou *huile de Ragosine*. Dans le pays, cette huile, à l'état brut, est le seul combustible employé pour distiller le pétrole.

Le procédé de distillation continue est applicable au pétrole de Bakou.

Vingt-cinq alambics sont disposés en batterie et traversés par un même courant de pétrole. Chaque alambic est maintenu à une température correspondant au point d'ébullition du pétrole à distiller

qu'il reçoit de l'appareil précédent, et fournit ainsi indéfiniment toujours la même huile. Du dernier alambic, qui est le plus chauffé, s'échappe le résidu ou *astatki* dont on se sert pour le chauffage des appareils.

HUILE DE SCHISTE

Les schistes bitumineux sont soumis à la distillation dans un courant de vapeur. Les cornues sont en fonte, quelquefois en briques et disposées verticalement dans un four. La vapeur est introduite par la partie supérieure et entraîne les produits volatils par un tube placé à la partie inférieure de la cornue où la température est la moins élevée. Après chaque distillation, on ouvre les cornues par le bas et le résidu, renfermant 14 p. 100 de carbone, tombe dans le foyer et sert de combustible.

Les produits distillés sont condensés dans des tubes verticaux refroidis.

L'huile brute obtenue est vert foncé, sa densité = 0,865 et plus; on la redistille dans des cornues avec de la vapeur surchauffée, puis on la soumet à des traitements successifs à l'acide sulfurique, à la soude et à l'eau.

Par une nouvelle rectification, elle fournit une petite quantité d'essence légère, dite *naphte de schiste*, des huiles à brûler, puis des huiles lourdes paraffinées.

Les rendements sont :

Naphte de schiste	5,0
Huile à brûler	37,3
Huile à graisser	17,4
Huile paraffinée	12,5
Résidu et pertes	27,8
	100,0

HYDROCARBURES DIATOMIQUES. CH^{2n}

ÉTHYLÈNE. $CH^2 = CH^2$

Propriétés. — Gaz incolore, d'odeur légèrement éthérée, très peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et l'éther. D = 0,971. Poids du litre, 1 gr. 254. Il se liquéfie à 0° sous une pression de 44 atmosphères. La chaleur rouge le décompose en acétylène, hydrure d'éthyle et produits goudronneux, l'étincelle électrique en acétylène et hydrogène. Il brûle à l'air avec une flamme très éclairante. Par oxydation, il peut donner, suivant les conditions de l'expérience, des acides acétique, formique, oxalique, carbonique.

L'anhydride sulfurique le transforme en anhydride éthionique $C^2H^4(SO^3)^2$ que l'eau transforme en acide iséthionique.

L'acide sulfurique fumant produit directement l'acide iséthionique

Avec l'acide sulfurique ordinaire on obtient, par une agitation prolongée, l'acide sulfovinique $SO^2(OC^2H^5)(OH)$ qui, distillé avec de l'eau, donne de l'alcool.

Un mélange de 2 volumes de chlore et un volume d'éthylène s'enflamme au soleil ou au contact d'un corps en ignition et donne de l'acide chlorhydrique et du charbon. A la lumière diffuse il se forme du bichlorure d'éthylène $C^2H^4Cl^2$.

Les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique s'y combinent directement à 100° pour donner des chlorure, bromure et iodure d'éthyle.

Préparation. — On l'obtient :

a. Par déshydratation de l'alcool :

$$C^2H^5.OH = C^2H^4 + H^2O$$

On chauffe dans un ballon à 165°, sans dépasser 170°, un mélange de 1 volume d'alcool à 90° et 2 volumes d'acide sulfurique concentré. Pour éviter les soubresauts, on introduit un peu de

sable dans le ballon. Le gaz qui se dégage est lavé, d'abord à la soude qui absorbe l'acide carbonique, puis à l'acide sulfurique qui s'empare des vapeurs d'alcool et d'éther entraînées. Le résidu de l'opération est constitué par des polymères de l'éthylène ou polyéthylénes.

b. Par l'action du zinc en grenailles sur une solution alcoolique de bromure d'éthylène. On évite ainsi les vapeurs d'éther.

DÉRIVÉS CHLORÉS ET BROMÉS

Le bichlorure d'éthylène ou **dichlorhydrine** $CH^2Cl - CH^2Cl$, bout à 83°,5. $D_0 = 1,28$. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. On l'obtient en faisant passer un courant d'éthylène dans un mélange, dégageant du chlore, de peroxyde de manganèse et d'acide chlorhydrique ; le produit distillé, lavé à la soude et à l'eau est séché sur du chlorure de calcium et rectifié.

Le bibromure d'éthylène ou **bibromhydrine** $CH^2Br - CH^2Br$ bout à 131°,5. $D_0 = 2,19$.

On l'obtient en faisant passer un courant d'éthylène dans un flacon contenant du brome sous une couche d'eau. Après décoloration du brome, on lave le produit à l'eau alcaline, puis à l'eau, on le sèche et on le rectifie sur de l'acide sulfurique.

AUTRES HYDROCARBURES DE LA SÉRIE C^nH^{2n}

Les *propylènes* C^3H^6 et les *butylènes* C^4H^8 sont gazeux.

Le *propylène ordinaire* $CH^3 - CH = CH^2$ et le *diméthyléthylène* $CH^3 - CH = CH - CH^3$ se rencontrent dans les gaz d'huile, de boghead, de résine et dans les produits de la pyrogénation d'un grand nombre de substances organiques.

Les *amylènes* C^5H^{10} et leurs homologues supérieurs sont liquides. Plusieurs d'entre eux se rencontrent dans les produits de la distillation du boghead et des acides gras.

GAZ D'ÉCLAIRAGE

Gaz de Houille.

C'est le produit de la distillation de la houille en vase clos.

Sous l'influence de la chaleur, la houille se décompose en donnant naissance à des gaz combustibles (hydrogène, méthane, éthylène, oxyde de carbone, acide carbonique, hydrogène sulfuré), des goudrons (mélanges d'hydrocarbures liquides et solides, de phénols, d'alcalis organiques), des eaux ammoniacales et du coke qui reste comme résidu.

Les rendements en gaz et la composition de ce gaz varient avec la nature de la houille et la température de la distillation.

100 kilogrammes de houille ordinaire donnent, en moyenne, 23 à 27 mètres cubes de gaz, 70 à 75 kilogrammes de coke, 5 à 6 kilogrammes de goudron et 6 à 7 kilogrammes d'eau ammoniacale.

Au point de vue de la composition et du pouvoir éclairant du gaz, on doit donner la préférence aux houilles renfermant la plus grande quantité d'hydrogène par rapport à l'oxygène et à celles dont la teneur en soufre (pyrites) est la moindre, le soufre rendant le gaz impur et d'une épuration plus coûteuse.

Cornues. — Les cornues où s'effectue la distillation de la houille sont quelquefois en fonte, plus généralement en terre réfractaire ;

Fig. 146.

ces dernières sont munies d'une tête en fonte avec tube de dégagement pour les gaz et les vapeurs. Leur section est ovale ou en forme

de ⊔. Elles ont 0m,50 à 0m,60 de largeur, 0m,35 à 0m,38 de hauteur et 3m environ de longueur. Elles sont fermées en avant par un tampon ou une plaque de tôle qu'on fixe au moyen d'un lut formé de chaux et d'argile et qu'on assujettit avec une vis de pression.

Chaque four est construit pour 5, 7, 10 ou 12 cornues. Quel-

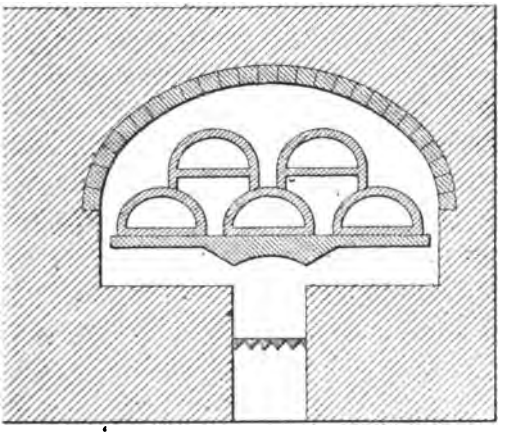


Fig. 147.

quefois deux fours sont adossés par leurs murs d'arrière et ne renferment qu'une seule série de cornues de 6m de longueur, ouvertes à leurs deux extrémités et munies, à chaque bout, d'un tube de dégagement et d'un tampon de fermeture.

Les fours sont chauffés, tantôt par un foyer direct, tantôt par un gazogène muni de chambres à récupération de chaleur.

Les cornues étant portées au rouge vif, la houille y est introduite, soit à la pelle, soit au moyen d'une cuiller en tôle demi-cylindrique remplie à l'avance d'une quantité de houille correspondant à la totalité du chargement.

On replace le tampon et aussitôt la distillation commence. Au commencement, le gaz est riche en hydrocarbures et possède un pouvoir éclairant considérable, tandis que, vers la fin, sa teneur en oxyde de carbone et hydrogène augmente,

Au bout de quatre heures l'opération est terminée, on desserre le tampon, on enflamme le gaz afin d'éviter des explosions par suite de son mélange avec l'air, puis, ouvrant la cornue, on fait

tomber le coke, par une trémie, dans une cave située sous le sol de l'usine où on l'éteint en l'aspergeant d'eau. Dès qu'une cornue est vide, on la charge aussitôt d'une nouvelle quantité de houille.

Lorsque les cornues sont neuves, elle sont poreuses et donnent lieu à des pertes de gaz, mais bientôt, par suite d'une pyrogénation des gaz et des goudrons, il se forme, à leur partie supérieure, un dépôt de graphite qui les rend imperméables. Comme ce dépôt, en augmentant, diminuerait la capacité des cornues et rendrait le chauffage plus difficile, il faut, de temps à autre, l'enlever ou le brûler en laissant la cornue ouverte pour permettre à l'air d'y pénétrer.

Barillet. — Le barillet se compose d'un gros cylindre en tôle disposé horizontalement au-dessus des fours et dans lequel viennent se rendre tous les tubes en fonte adaptés à la tête des cornues. Ces tubes plongent de deux à trois centimètres dans le goudron condensé dans le barillet et forment un joint hydraulique qui isole chaque cornue des autres et s'oppose à toute déperdition de gaz lors des chargements ou des déchargements. A l'une de ses extrémités, le barillet est muni d'un siphon de trop-plein qui maintient constant le niveau du goudron dans l'appareil.

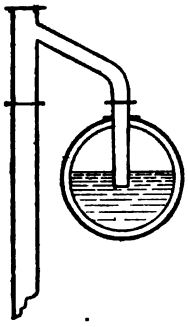


Fig. 148.

Extracteurs. — Ces appareils, en général placés entre le barillet et les condenseurs, ont pour but de diminuer, dans les cornues, la pression résultant des frottements du gaz dans les appareils qu'il doit traverser et de la différence de niveau pouvant exister entre l'usine et les localités à éclairer. Ces pressions sont nuisibles en ce qu'elles favorisent la production du graphite dans les cornues, qu'elles diminuent le pouvoir éclairant du gaz et augmentent les causes de fuites dans les appareils.

Les extracteurs les plus généralement employés aujourd'hui se composent de pompes, mues par une machine à vapeur; ces pompes prennent le gaz dans le barillet et le refoulent dans le gazomètre après lui avoir fait traverser tous les appareils d'épuration. Le papillon de la machine à vapeur est en relation avec

un régulateur hydraulique, de façon à rendre automatiquement le travail de la pompe proportionnel à la production du gaz.

Appareils de condensation ou d'épuration physique. — Ils ont pour but de débarrasser le gaz de la majeure partie des produits liquéfiables qu'il renferme.

Le *jeu d'orgue* se compose d'une série de tubes en fonte, emmanchés en forme d'U renversé, disposés au-dessus d'une caisse

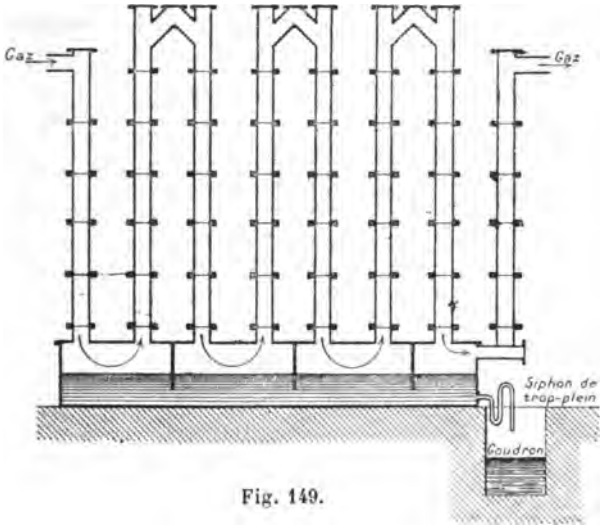


Fig. 149.

à compartiments. Le gaz en le traversant se refroidit et abandonne une certaine quantité de matières goudronneuses, d'eau et de sels ammoniacaux qui viennent se réunir dans la caisse inférieure.

Dans le *condenseur Kirkham*, le gaz passe dans l'espace annulaire

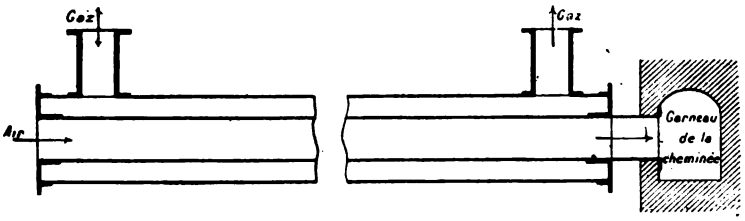


Fig. 150.

compris entre deux gros tubes concentriques en tôle. Un courant

d'air, dont l'appel est déterminé par une cheminée, circule dans le tube central et refroidit le gaz. En été, un filet d'eau arrose le tube extérieur.

Appareil Pelouze et Audouin. — Le gaz, malgré son complet refroidissement, retient encore en suspension une certaine quantité de goudrons sous forme d'un brouillard formé de gouttelettes excessivement fines. Si ce gaz est projeté contre une surface résistante, ces globules goudronneux s'écrasent, s'étalent et se transforment en liquide.

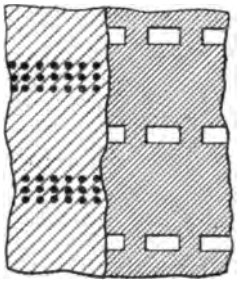


Fig. 151.

Pour obtenir ce résultat, MM. Audouin et Pelouze font passer le gaz par une série de trous de 1^{mm} 1/2 de diamètre pratiqués dans une plaque de tôle mince et le projettent contre une seconde plaque, distante de 4^{mm}, munie d'orifices plus larges alternant avec ceux de la première plaque et par les quels le gaz épuré se dégage.

L'appareil se compose d'une cloche, formée de deux systèmes de plaques de tôle distants l'un de l'autre de 4 centimètres. La cloche repose dans une cuve annulaire où se réunit le goudron et est suspendue par une tige à une petite cloche plongeant dans un espace annulaire rempli d'eau et soutenue par un contrepoids. Le gaz en traversant la cloche d'épuration abandonne ses goudrons et s'échappe par un tube adapté sur la boîte qui entoure l'appareil.

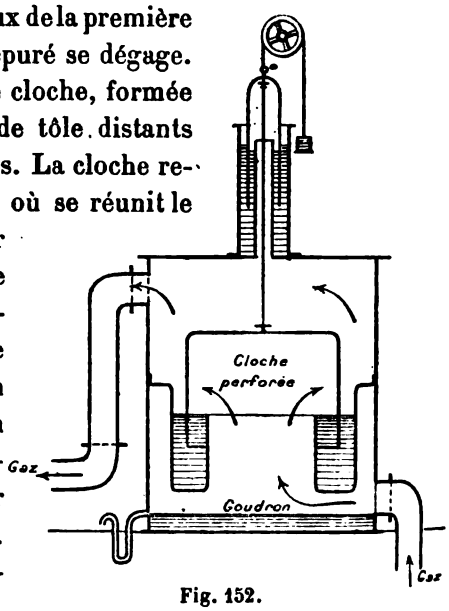


Fig. 152.

Lorsque, par suite d'une production plus abondante de gaz, la pression augmente, la cloche se soulève et débouche un plus grand nombre d'orifices pour le passage du gaz.

Pour une bonne épuration la cloche est équilibrée de façon à

ce qu'il existe une différence de 3 centimètres entre la pression du gaz à son entrée et à sa sortie de l'appareil.

Epuration chimique. — Elle a pour but de débarrasser le gaz des produits non condensables qui, comme l'acide carbonique, diminent son pouvoir éclairant ou qui, comme l'hydrogène sulfuré, le sulfhydrate, le carbonate d'ammonium, le sulfure de carbone, le cyanogène le rendent infect.

Les agents d'épuration sont l'eau qui dissout les gaz solubles, la chaux qui absorbe l'acide carbonique, le sulfate de calcium qui retient le carbonate d'ammonium en le transformant en sulfate d'ammonium et carbonate de calcium et le peroxyde de fer qui absorbe l'hydrogène sulfuré.

Le lavage du gaz à l'eau s'effectue dans de grands cylindres en fonte remplis de coke sur lequel on fait circuler des eaux ammoniacales faibles, recueillies dans les réfrigérants. Ces eaux se concentrent et sont ensuite utilisées pour la fabrication de l'ammoniaque.

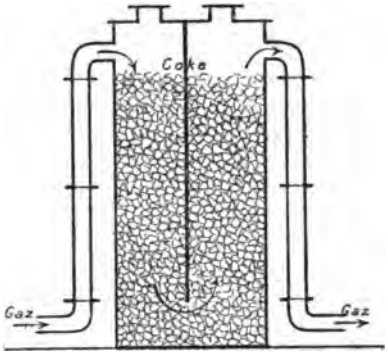


Fig. 153.

L'élimination des autres principes gazeux s'obtient au moyen d'un mélange, fait à l'avance, de chaux et de sulfate de fer ou *mélange Laming.*

On mélange un mètre cube de sciure de bois avec 400 kilog

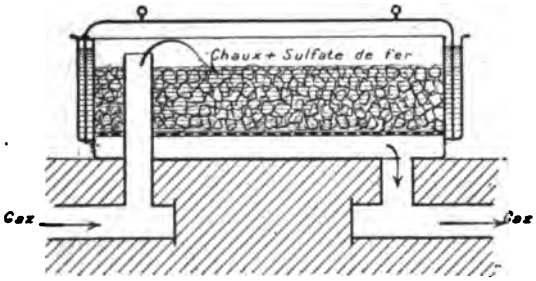


Fig. 154.

de sulfate de fer, on injecte dans la masse de la vapeur qui dis-

sont le sulfate de fer, puis on ajoute assez de chaux éteinte pour le décomposer. Il se forme du sulfate de calcium et de l'hydrate ferreux qui, bientôt à l'air, se transforme en hydrate ferrique. Lorsque la masse, de noir verdâtre qu'elle était d'abord, a pris une teinte rouge brun, on l'introduit dans les caisses d'épuration. Ces caisses sont en fonte, elles sont munies d'un double fond perforé et d'un couvercle à fermeture hydraulique. Le gaz traverse le mélange de haut en bas. Pour l'épuration de 1,000 mètres cubes de gaz, la quantité de mélange à employer est représentée par un volume de 4 mètres carrés de surface sur $0^m,60$ de hauteur en une seule couche.

Lorsque tout l'hydrate ferrique est transformé en sulfure de fer Fe^2S^3, la masse est inactive.

$$Fe^2O^3.3H^2O + 3H^2S = Fe^2S^3 + 6H^2O$$

Pour la régénérer on l'extrait des épurateurs et on l'abandonne sous des hangars, en couche mince, au contact de l'air. Le sulfure de fer s'oxyde, du soufre se sépare et l'hydrate ferrique est reproduit.

$$Fe^2S^3 + 3O + 3H^2O = Fe^2O^3.3H^2O + 3S$$

Quand la masse, après un assez grand nombre de régénérations successives, renferme une trop forte proportion de soufre (30 à 40 p. 100), elle est rejetée. Elle renferme, en outre, du sulfure de fer, du sulfate d'ammonium résultant de l'action du carbonate d'ammonium sur le sulfate de calcium, du sulfocyanure d'ammonium, du cyanure de fer, etc. ; elle peut être utilisée pour la fabrication du bleu de Prusse et l'extraction du soufre.

Le gaz traverse en général trois épurateurs dans lesquels il subit une épuration méthodique. A l'aide d'un système convenable de soupapes, il traverse d'abord la caisse renfermant le mélange le plus épuisé pour se rendre finalement dans l'épurateur renfermant un mélange neuf ou revivifié.

De là il se rend dans le gazomètre.

Gazomètres. — Ce sont de grandes cloches en tôle d'une capacité pouvant atteindre 50 à 60,000 mètres cubes, reposant dans une cuve en maçonnerie remplie d'eau.

Dans les petites usines, les tubes d'arrivée et de sortie du gaz

débouchent dans la cloche à une petite distance du niveau de l'eau. Des contrepoids, soutenus par des chaînes, servent à équilibrer la cloche et à maintenir le gaz à la pression nécessaire pour sa distribution.

Dans les grandes usines, on se sert de gazomètres articulés. Les

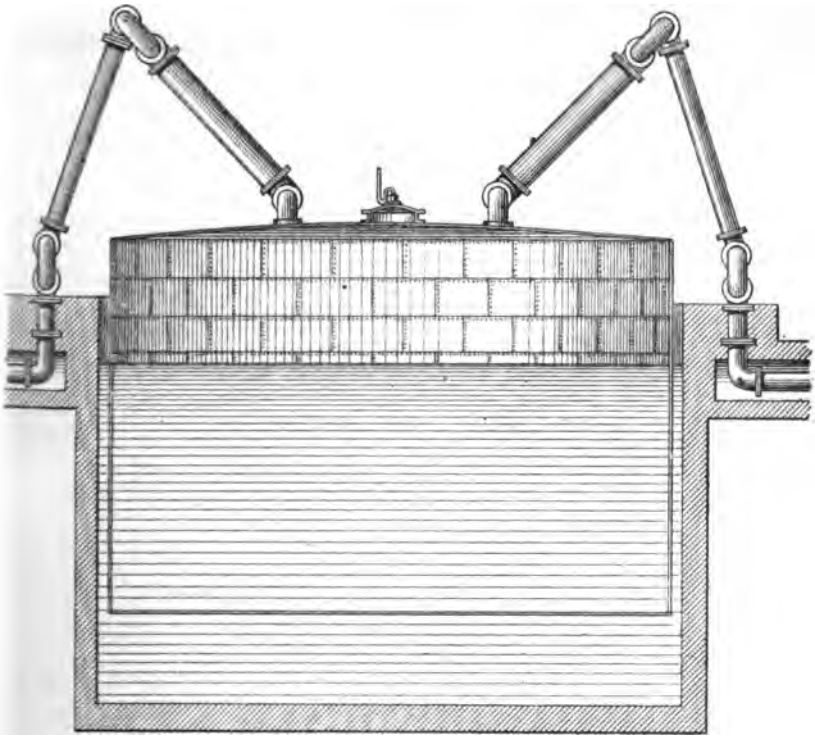


Fig. 155.

tubes d'arrivée et de sortie du gaz sont fixés sur la calotte de la cloche et sont munis d'articulations qui leur permettent de la suivre dans tous ses mouvements.

Gaz d'huile.

Ce gaz est obtenu par pyrogénation, dans des cornues, des huiles de schistes, des goudrons de lignite, ou des résidus de pétrole.

L'huile, contenue dans un réservoir supérieur, est introduite en mince filet, au moyen d'un robinet, dans une double cornue en fonte chauffée au rouge vif. Les goudrons et l'huile ayant échappé

à la pyrogénation se condensent dans un barillet placé en contre-bas des cornues et le gaz, après son passage à travers un appareil de réfrigération et un épurateur à chaux qui le débarrasse de son acide carbonique, vient se rendre dans le gazomètre. Le gaz ne renfermant ni principes sulfurés ni produits ammoniacaux n'a pas à subir d'épuration chimique.

Ce gaz, beaucoup plus riche en hydrocarbures gazeux (éthylène,

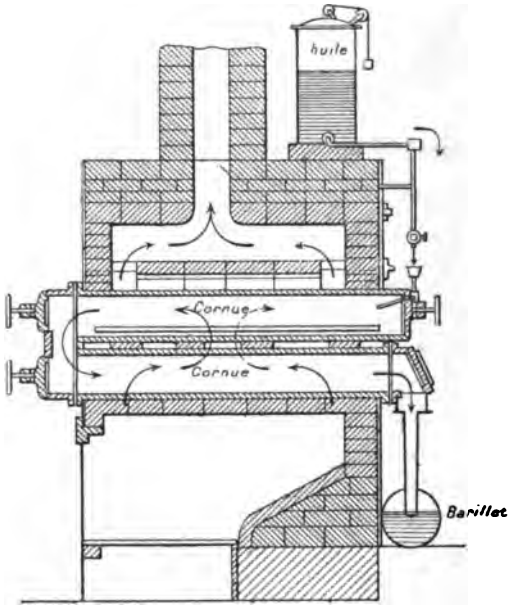


Fig. 156.

propylène) que le gaz de houille, possède un pouvoir éclairant trois à quatre fois plus grand.

Soumis à la compression, il conserve son pouvoir éclairant que le gaz de houille, au contraire, perd en grande partie.

Cette propriété l'a fait employer pour l'éclairage des wagons de chemin de fer, des bouées, etc...

Gaz de bog-head.

Le bog-head, débité en menus fragments, est chargé rapidement dans des cornues semblables aux cornues à gaz ordinaire, mais plus surbaissées et chauffées au rouge vif. La distillation s'effectue

très rapidement et est terminée au bout de 30 à 35 minutes. Le gaz passe dans un barillet où il abandonne ses goudrons, puis dans un réfrigérant, traverse un épurateur à chaux où il abandonne son acide carbonique et se rend dans le gazomètre.

Sa composition est analogue à celle du gaz d'huile. Son pouvoir éclairant équivaut à trois fois environ le pouvoir éclairant du gaz de houille, et la propriété qu'il possède de conserver ce pouvoir éclairant après sa compression l'a fait employer comme *gaz portatif*.

HYDROCARBURES TÉTRATOMIQUES. C^nH^{2n-2}

ACÉTYLÈNE $CH \equiv CH$

Propriétes. — Gaz incolore, toxique, d'odeur désagréable, assez soluble dans l'eau et l'alcool, liquéfiable à + 18° sous la pression de 83 atmosphères. D = 0,91 ; poids du litre 1 gr. 165. Au rouge sombre, il se polymérise et se transforme en benzine :

$$(C^2H^2)^3 = C^6H^6$$

Au rouge vif, il se décompose en charbon et hydrogène.

Il brûle à l'air avec une flamme éclairante et fuligineuse.

Par oxydation, il donne des acides carbonique, formique, acétique, oxalique.

L'hydrogène au rouge ou l'hydrogène naissant, en liqueur alcaline, le transforment en éthylène

$$C^2H^2 + H^2 = C^2H^4.$$

Il se combine, par l'agitation, avec l'acide sulfurique et donne l'acide vinylsulfurique que l'eau décompose en alcool vinylique ou hydrate d'acétylène $CH^2 = CH.OH$ Le chlore est sans action sur lui dans l'obscurité; à la lumière diffuse, il s'y combine avec détonation. Le brome s'unit à lui directement à froid et l'iode vers 100°.

Les solutions ammoniacales de chlorure cuivreux et de nitrate d'argent l'absorbent rapidement en donnant des précipités d'*acé-*

tylure cuivreux $(C^2HCu)^2O$ et d'*acétylure d'argent* $(C^2HAg^2)^2O$ ou oxyde d'argentacétyle.

L'acétylure cuivreux est un précipité rouge marron, peu stable, détonant par le choc ou vers 100°.

L'acétylure d'argent est un précipité blanc détonant. Ces corps ne doivent être maniés qu'humides.

Préparation. — L'acétylène prend naissance dans la plupart des combustions incomplètes.

On l'obtient par combustion incomplète du gaz d'éclairage dans un brûleur disposé de telle sorte que les gaz combustibles, à leur sortie de la lampe, ne contiennent plus d'oxygène. Au moyen d'un aspirateur, le gaz est envoyé dans un tube entouré d'un réfrigérant, puis dans deux flacons contenant une solution de chlorure cuivreux ammoniacal. Il se forme un précipité d'acétylure cuivreux qu'on lave par décantation, puis qu'on décompose, dans un ballon, par de l'acide chlorhydrique qu'on chauffe peu à peu jusqu'à l'ébullition.

AUTRES HYDROCARBURES DE LA SÉRIE C^nH^{2n-2}

L'*allylène* $CH^3 - C \equiv CH$ est gazeux.

Le crotonylène $CH^2 = CH - CH = CH^2$ est un liquide bouillant à 18-20°; on le rencontre dans les produits liquides provenant de la compression du gaz d'éclairage.

L'*isocrotonylène* $CH \equiv C - CH^2 - CH^3$ possède des propriétés analogues à celles de l'acétylène.

ALCOOLS

(*Amines et aldéhydes correspondantes.*)

ALCOOLS MONOATOMIQUES

ALCOOL MÉTHYLIQUE. $H - CH^2.OH$ ou $CH^3 - OH$

Propriétés. — Liquide incolore, miscible à l'eau, bouillant à 66°. $D_0 = 0.814$.

Il forme avec le chlorure de calcium une combinaison cristalline $CaCl^2 + 4\ (CH^3.OH)$ décomposable par l'eau.

Au rouge, il se décompose en acétylène, méthane, éthane, éthylène, etc...

Les agents oxydants le transforment en aldéhyde méthylique (trioxyméthylène), acide formique, méthylal, acide carbonique. Le chlore et le brome l'attaquent avec énergie.

Le potassium et le sodium s'y dissolvent en donnant des méthylates de potassium et de sodium cristallisables. Les alcalis et les terres alcalines paraissent pouvoir fournir ces mêmes méthylates.

Fabrication. — On l'extrait des liquides aqueux résultant de la distillation du bois en vase clos (voir p. 86).

Après repos suffisant pour en séparer les goudrons, la partie aqueuse surnageante est soumise à la distillation dans des alambics en cuivre. Le premier dixième de la distillation renferme tout l'alcool méthylique mélangé d'acide acétique, d'acétone, d'acétate de méthyle, de méthylal, d'alcool allylique, etc... et de composés empyreumatiques. On le sature par de la chaux et on le rectifie dans des appareils à colonne analogues à ceux employés pour la rectification de l'alcool ordinaire ; les premières portions de la distillation, renfermant une forte proportion d'acétone et d'acétate de méthyle, sont mises de côté. L'alcool que l'on recueille ensuite n'est pas pur, il renferme encore un peu d'acétone et d'acétate de méthyle, dont on le débarrasse partiellement par une nouvelle rectification.

Pour l'obtenir complètement pur, on le transforme en formiate de méthyle (voir *Fabrication du formiate de méthyle*) qu'on saponifie par de la soude caustique. La saponification s'effectuant à froid, l'alcali ne réagit pas sensiblement sur l'alcool. La réaction terminée, on le sépare par distillation, puis on le déshydrate par une rectification sur de la chaux.

Applications. — L'alcool méthylique impur ou *esprit de bois* est employé comme combustible et pour la fabrication des vernis ; lorsqu'il renferme plus de 25 p. 100 d'acétone on s'en sert pour

la dénaturation de l'alcool ordinaire. Pur, il est employé pour la fabrication des méthylanilines.

ÉTHERS MÉTHYLIQUES

Oxyde de méthyle. $CH^3 - O - CH^3$

Propriétés. — Gaz incolore, soluble dans l'eau, l'alcool et surtout dans l'acide sulfurique; liquéfiable à — 36° en un liquide bouillant à — 23°.

Préparation. — On l'obtient en chauffant au réfrigérant ascendant un mélange de 1,3 partie d'alcool méthylique et 2 partie d'acide sulfurique. L'oxyde de méthyle gazeux qui se dégage est lavé à la soude et dissous dans de l'acide sulfurique concentré dont on peut ensuite l'extraire en versant en mince filet cette solution sulfurique dans un flacon contenant de l'eau et muni d'un tube de dégagement.

Applications. — Il est employé, à l'état liquide, pour la production du froid.

Azotate de méthyle. $AzO^2 - O.CH^3$

Propriétés. — Liquide bouillant à 65°. $D_{20} = 1,182$. Il détone par le choc. Mélangé à diverses substances solides pulvérulentes il donne des dynamites.

Préparation. — On l'obtient par distillation d'un mélange de 200^{cc} d'alcool méthylique, 40^{gr} d'azotate d'urée et 150^{gr} d'acide azotique (d = 1,31); on verse sur le résidu 170^{cc} d'alcool méthylique et 130^{cc} d'acide azotique, on distille une deuxième fois, on ajoute encore au résidu 150^{cc} d'alcool méthylique, 110^{cc} d'acide azotique et 10^{gr} d'urée et on distille une troisième fois. Les produits distillés sont réunis et rectifiés (Carey Lea).

Formiate de méthyle. $CHO - OCH^3$

Il bout à 32°. $D_0 = 0,9928$.

On l'obtient en mélangeant rapidement des quantités équivalentes de formiate de sodium desséché à 130°, d'alcool méthylique et d'acide chlorhydrique fumant. On adapte à l'appareil un réfrigérant ascendant entouré d'eau qu'on ne renouvelle pas, puis un second réfrigérant incliné en sens contraire et bien refroidi.

On chauffe lentement au bain-marie. Quand la température du premier réfrigérant a atteint 50°, l'opération est terminée. Le produit distillé est lavé à la soude faible, séché sur du chlorure de calcium et rectifié.

Le rendement est de 90 p. 100 du rendement théorique (Bardy et Bordet).

Acétate de méthyle. $C^2H^3O - OCH^3$

Liquide bouillant à 56°, assez soluble dans l'eau. $D_0 = 0,9328$.

On l'obtient par distillation d'un mélange de 2 parties d'alcool méthylique, 1 partie d'acide acétique et 1 partie d'acide sulfurique ; on traite le produit distillé par du chlorure de calcium qui s'empare de l'alcool méthylique et on rectifie sur du carbonate de potassium sec.

Oxalate de méthyle. $C^2O^2 - (OCH^3)^2$

Cristaux fusibles à 51°, bouillant à 162°, solubles dans l'eau et l'alcool.

On le prépare en distillant 2 parties de bioxalate de potassium (sel d'oseille) finement pulvérisé avec 1 partie d'un mélange, parties égales, d'acide sulfurique et d'alcool méthylique. Le liquide distillé se prend bientôt en une masse cristalline qu'on essore et fait sécher à l'air.

MÉTHYLAMINES

Monométhylamine. $CH^3 - AzH^2$.

Gaz liquéfiable au-dessous de 0°, d'odeur ammoniacale. L'eau en dissout 1,150 fois son volume. La monométhylamine précipite un grand nombre de solutions métalliques.

Ses sels sont solubles dans l'eau, l'alcool et cristallisables.

Diméthylamine. $(CH^3)^2 = AzH$

Liquide bouillant à + 8°, très soluble dans l'eau, d'odeur ammoniacale.

Ses sels sont cristallisables.

Triméthylamine. $(CH^3)^3 \equiv Az$

Liquide bouillant à + 9°, d'odeur de poisson pourri, très soluble dans l'eau. Ses sels sont cristallisables.

Tétraméthylammonium.

Son iodure $(CH^3)^4Az.I$, traité par l'oxyde d'argent, donne l'hydrate $(CH^3)^4Az.OH$ dont les sels sont cristallisables.

Préparation des méthylamines. — Industriellement les méthylamines sont extraites des liquides aqueux résultant de la distillation sèche des vinasses de betteraves. Ces liquides, saturés par de l'acide sulfurique, fournissent, par évaporation, d'abord du sulfate d'ammoniaque et les eaux mères incristallisables, distillées avec de la chaux, donnent des méthylamines qu'on dissout dans l'eau ou transforme en sels (Vincent).

Les agents oxydants le transforment en aldéhyde, puis en acide acétique,

$$CH^3 - CH^2.OH + O = CH^3 - CH.O + H^2O$$
$$CH^3 - CH^2.OH + 2O = CH^3 - CO.OH + H^2O$$

il se forme en outre de l'acétal.

L'acide nitrique produit une réaction complexe, on obtient de l'aldéhyde, des acides acétique, glycolique, oxyglycolique, oxalique, carbonique, des éthers de ces différents acides, du nitrite d'éthyle et quelquefois de l'acide cyanhydrique. En présence du nitrate d'argent ou de mercure, il forme des fulminates d'argent et de mercure.

Le chlore le transforme en aldéhyde,

$$C^2H^6O + 2Cl = C^2H^4O + 2HCl$$

l'acide chlorhydrique formé réagit sur l'alcool pour produire du chlorure d'éthyle, et l'aldéhyde pour engendrer de l'acétal ; ces différents corps, sous l'influence du chlore, donnent des produits de substitution chlorés ; enfin, le terme ultime de la réaction est le chloral C^2HCl^3O.

Le brome agit de même.

L'iode s'y dissout d'abord sans réagir et ce n'est qu'à la longue qu'il se produit de l'acide iodhydrique et de l'iodure d'éthyle.

Un grand nombre de chlorures l'éthérifient. Quant aux chlorures capables de perdre du chlore, ils agissent tout à la fois par le chlore qu'ils peuvent céder et comme protochlorures et donnent ainsi un mélange de chlorure d'éthyle et d'éther ordinaire.

L'acide sulfurique, suivant sa concentration et la température à laquelle il agit, le transforme en acide éthylsulfurique, oxyde d'éthyle, sulfate d'éthyle ou éthylène.

Le potassium et le sodium s'y dissolvent en donnant des éthylates de potassium ou de sodium cristallisables.

$$C^2H^5 - OH + K = C^2H^5 - OK + H$$

Les hydrates alcalins paraissent fournir ces mêmes éthylates.

Fabrication. — L'alcool est toujours obtenu par la fermentation des sucres sous l'influence de la levure de bière.

Le glucose $C^6H^{12}O^6$ fermente directement, mais la saccharose ne peut subir la fermentation qu'après s'être assimilée les éléments d'une molécule d'eau et s'être transformée en sucre interverti.

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = 2(C^6H^{12}O^6)$$

Cette transformation s'effectue, non par l'action de la levûre elle-même, mais sous l'influence d'une diastase particulière ou *sucrase* qui accompagne la levûre.

Les produits principaux de la fermentation sont l'alcool et l'acide carbonique :

$$C^6H^{12}O^6 = 2(C^2H^6O^2) + 4CO^2$$

Mais 6 p. 100 environ du sucre sont transformés d'une façon constante en glycérine, acide succinique, cellulose, matière grasse et produits indéterminés. Il en résulte une augmention de poids pendant la fermentation qui doit être attribuée à une fixation d'eau pendant la réaction.

D'après M. Pasteur 100 parties de sucre de cannes donnent :

Alcool	51,10
Acide carbonique	49,20
Glycérine	3,40
Acide succinique	0,65
Cellulose, matière grasse, etc.	1,30
	105,65

Les matières premières employées dans l'industrie pour la fabrication de l'alcool sont : les boissons fermentées, les fruits sucrés, les mélasses, les betteraves, les matières amylacées.

Les boissons fermentées (vin, cidre) renfermant de l'alcool tout formé, il suffit pour l'extraire de les soumettre à la distillation dans des appareils analogues à ceux qui seront décrits plus loin. Ces alcools ou eaux-de-vie sont en général réservés pour la consommation et leur valeur dépend surtout de leur odeur et de leur saveur qu'ils doivent à des principes spéciaux préexistant dans les boissons employées pour leur fabrication.

Fabrication de l'alcool de fruits. — Divers fruits secs peuvent

être utilisés pour la fabrication de l'alcool. Les plus employés sont les raisins secs, les raisins de Corinthe, les figues sèches, les caroubes.

Ces fruits, réduits en pulpe par écrasement ou par broyage, sont introduits dans des cuves en bois avec quatre fois environ leur poids d'eau chaude. Lorsque la température du mélange a atteint 30 à 35°, on y ajoute une certaine quantité de liquide en pleine fermentation provenant d'un mélange de 10 parties de levure et de 90 parties de moût. La fermentation est terminée et le liquide peut être distillé lorsque sa densité est sensiblement égale à celle de l'eau.

100 kilos de raisins donnent environ 75 litres d'alcool à 25 ou 30°.

Fabrication de l'alcool de mélasses. — Les mélasses employées dans les distilleries sont fournies par les fabriques de sucre de betteraves, de sucre de cannes et les raffineries de sucre. Elles renferment en général 40 à 42 p. 100 de sucre et ont une densité correspondant à 40 à 48° Baumé. Quelle que soit leur origine, les mélasses sont d'abord delayées dans des vinasses chaudes provenant d'une opération précédente, puis additionnées d'eau froide de façon à ce que le mélange ait une température de 22 à 25° et une densité correspondant à 8 ou 10° B.

Le moût ainsi obtenu est alors introduit dans de grandes cuves de 250 à 1,000 litres de capacité et additionné de 1 à 2 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° par 100 kilogrammes de mélasse, puis de 1 kilogramme et demi de levure pressée, préalablement délayée dans de l'eau tiède. L'addition d'acide sulfurique a pour but de saturer la chaux que les mélasses renferment et de faciliter la transformation du sucre cristallisable en sucre interverti. On ferme la cuve avec un couvercle en bois et bientôt, sous l'influence de la levure, la fermentation s'établit. Des bulles d'acide carbonique de plus en plus nombreuses apparaissent à la surface et déterminent quelquefois la formation d'une mousse abondante qu'on fait tomber en projetant à la surface du liquide un peu d'huile ou de savon mou. Pendant la fermentation, la température a tendance à s'élever; il faut éviter qu'elle ne dépasse 35 à

37° et, à cet effet, il est utile de disposer dans le fond de la cuve un serpentin dans lequel on peut faire circuler de l'eau froide.

On reconnaît que la fermentation est terminée à ce que le dégagement d'acide carbonique cesse presque complètement et que la densité du liquide se maintient stationnaire vers 2 à 3° B. Il faut alors procéder, le plus tôt possible, à la distillation afin d'éviter la fermentation acide qui ne tarderait pas à s'établir et qui transformerait l'alcool en acide acétique.

Dans beaucoup de distilleries les mélasses sont additionnées, avant leur fermentation, de moûts. résultant de la saccharification de matières amylacées ; on obtient ainsi une fermentation plus régulière. En outre, en vue d'économiser les proportions de levure à employer, les moûts ne sont envoyés que peu à peu dans les cuves, dans lesquelles on a eu soin d'introduire à l'avance une certaine quantité de liquide en pleine fermentation provenant d'une cuve voisine qui, par les fermants qu'il renferme, ne tarde pas à déterminer la fermentation de toute la masse.

100 kilogrammes de mélasse donnent environ 25 à 30 litres d'alcool à 96°.

Aux colonies, les mélasses de cannes servent à la fabrication du rhum et du tafia.

Fabrication de l'alcool de betteraves. — *Procédé des sucreries.* — Les betteraves, réduites en pulpes ou en cossettes, sont soumises, soit à l'action des presses, soit à la macération, comme dans les fabriques de sucre. Le jus obtenu est chauffé dans des chaudières à 20 ou 25°, puis introduit dans des cuves de fermentation d'une contenance de 150 à 200 hectolitres et additionné de 1/1000 d'acide sulfurique à 66°. La première fois, lors de la mise en marche, on ajoute de 7 à 8 kilogrammes de levure pressée par cuve de 150 hectolitres.

La fermentation s'établit rapidement et dure trois à quatre jours. Lorsqu'elle est terminée, la densité du liquide, qui d'abord était de 6° Baumé, se trouve abaissée à 1° Baumé ; on soutire alors le mout qu'on soumet aussitôt à la distillation, mais en ayant soin de laisser au fond de la cuve le dépôt destiné à servir de ferment

pour l'opération suivante. Cependant comme, au bout d'un certain temps, ces dépôts arriveraient à renfermer une proportion exagérée de ferments étrangers d'où pourraient résulter des fermentations lactique ou butyrique, il est indispensable de nettoyer de temps à autre le fond des cuves et de déterminer la fermentation des jus par une nouvelle addition de levûre.

Procédé Champonnois. — Ce procédé est surtout employé dans les exploitations agricoles.

La betterave, convenablement nettoyée au moyen d'un laveur, est découpée en lames ou rubans minces à l'aide d'un coupe-racines. Les cossettes ainsi obtenues sont alors arrosées d'eau acidulée d'acide sulfurique, puis introduites dans un premier cuvier d'une contenance de 550 litres, muni d'un double fond à claire-voie. On remplit le cuvier de vinasses bouillantes et après une heure, on soutire le liquide qu'on fait écouler dans un deuxième, puis dans un troisième cuvier semblable. Au sortir du dernier cuvier le jus est envoyé dans les cuves de fermentation. Pendant ce temps, le premier cuvier a été vidé et rempli de nouvelles cossettes sur lesquelles passe le liquide ayant déjà circulé dans les deux autres cuves. Le lessivage s'effectue ainsi d'une façon méthodique et la pulpe, épuisée du sucre qu'elle renfermait, mais enrichie des matières albumineuses et mucilagineuses que les vinasses tiennent en suspension, est utilisée pour la nourriture des bestiaux.

Quant à la fermentation, elle s'opère dans trois cuves. Lors d'une première opération le jus, introduit dans l'une des cuves, est additionné de levûre; puis, lorsque la fermentation est établie, cette première cuve est mise en communication avec la suivante et les deux cuves sont remplies de nouveau jus dans lequel la fermentation s'établit aussitôt. Au bout de quarante-huit heures l'une des cuves est abandonnée à elle-même pour être distillée le lendemain, tandis que la deuxième cuve est mise en communication avec la troisième et peu à peu on achève de remplir ces deux cuves de nouveau jus. Au bout de quarante-huit heures, l'une de ces cuves est de nouveau abandonnée à elle-même pour être distillée tandis que l'autre cuve est mise en communication avec la

première qui, maintenant, se trouve vide, le liquide qu'elle renfermait ayant été soumis à la distillation.

Fabrication de l'alcool par l'emploi des matières amylacées. — Les matières amylacées dont on fait usage pour la fabrication de l'alcool, sont les céréales et les pommes de terre.

Deux procédés sont employés pour leur saccharification, l'un basé sur l'emploi de l'orge germée ou *malt*, l'autre sur l'emploi des acides.

Le procédé de saccharification par l'orge germée repose sur la propriété que possède la diastase, que renferme l'orge ayant subi la germination, de transformer l'amidon, en présence d'eau, d'abord en amidon soluble, puis en dextrine et glucose. Son action est surtout active entre 65 et 75° et s'arrête à 80°. Une partie de diastase peut ainsi transformer jusqu'à deux mille fois son poids d'amidon, mais cette transformation n'est jamais complète et ne peut dépasser 87 p. 100 du poids de l'amidon, il reste toujours une certaine quantité de dextrine mélangée au glucose, mais, lors de la fermentation, cette dextrine paraît se transformer à son tour peu à peu en glucose, puis en alcool et acide carbonique. Au point de vue industriel ce procédé de saccharification présente surtout l'avantage de fournir des résidus ou *drêches* renfermant la majeure partie des matières azotées, des matières grasses et des phosphates des grains employés, ce qui permet de les utiliser avantageusement pour la nourriture des bestiaux.

Les résidus de la saccharification par les acides ne peuvent, au contraire, être employés que comme engrais.

Saccharification des céréales par l'orge germée. — Les céréales les plus généralement employées sont : l'orge, le seigle, le riz, le maïs. On les réduit en farine, puis on les mélange avec 1/10 environ de leur poids d'orge germée moulue ou *malt*, et le tout est introduit dans une cuve à brasser ou *cuve matière* qu'on a au préalable remplie d'eau chaude. Afin de faciliter le mélange de l'eau avec la farine, celle-ci est en général introduite par une trémie dans un petit cylindre à l'intérieur duquel est disposée une vis d'Archimède sur laquelle on projette en même temps de

minces filets d'eau qui entraînent la farine dans la cuve. On met l'agitateur en marche et, par des additions successives d'eau

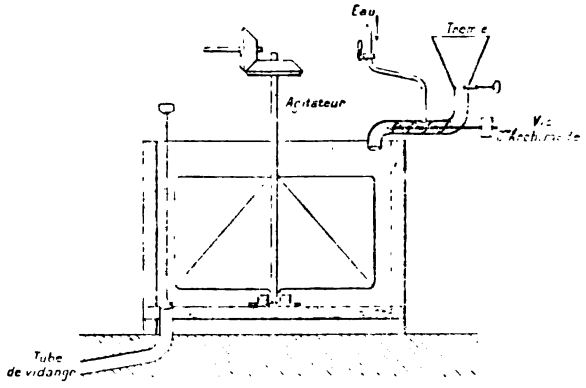


Fig. 157.

à 90°, on maintient la température du mélange vers 65-70°. La proportion d'eau à employer doit être telle que le liquide, après fermentation, renferme 10 p. 100 d'alcool à 58°.

Au bout de trois heures la saccharification est terminée, on laisse poser et on décante le moût qu'on refroidit immédiatement en le faisant circuler, soit dans de grandes rigoles plates en tôle, soit en le faisant tomber, en minces filets, sur une série de tubes en cuivre disposés horizontalement les uns au-dessus des autres, et dans lesquels circule de l'eau froide. Le résidu resté dans la cuve, après avoir été lavé avec de l'eau qu'on réunit au moût, est employé, sous le nom de *drêche*, pour la nourriture des bestiaux.

Dans certaines usines, on ne sépare pas le moût de la drèche et le tout est soumis dans cet état, d'abord à la fermentation, puis à la distillation dans des appareils spéciaux propres à la distillation des matières pâteuses.

Les cuves employées pour la fermentation sont d'une contenance de 1,500 à 1,800 hectolitres ; il se produit une mousse abondante et, au bout de sept à huit jours, tout le sucre est transformé en alcool. Lorsqu'on fait usage de moûts décantés et clairs, la fermentation est toujours plus régulière et les rendements en alcool plus élevés

100 kilos de matières farineuses donnent en moyenne, suivant

la nature des céréales employées, de 35 à 45 litres d'alcool à 33°.

Saccharification des pommes de terre. — Les pommes de terre sont d'abord soumises à un lavage à l'eau dans un cylindre légèrement incliné, formé de tringles en fer distantes de 5 à 6 centimètres, tournant dans une auge pleine d'eau. La terre et les pierres tombent à travers les interstices du cylindre au fond de l'eau et les pommes de terre sont envoyées, au moyen d'une hélice fixée à l'arbre du cylindre, sur un grillage incliné d'où elles tombent dans la cuve de cuisson. Cette cuve se compose d'un grand cylindre en bois muni d'un double fond percé de trous

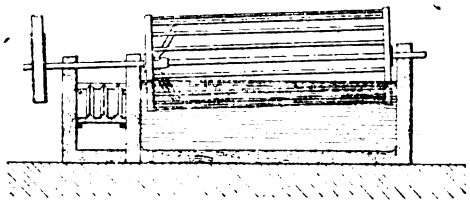


Fig. 158.

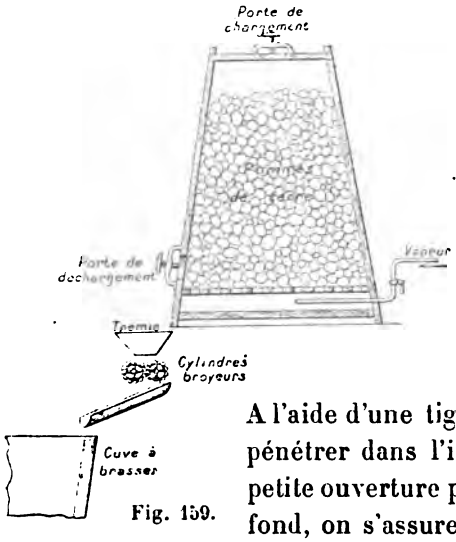


Fig. 159.

Elle peut être fermée hermétiquement avec un couvercle. Par un tube, débouchant sous le double fond, on y fait arriver de la vapeur qui d'abord se condense et s'écoule par un petit orifice placé à la partie inférieure. Vers la fin de l'opération, cet orifice ne laisse échapper que de la vapeur. A l'aide d'une tige en fer que l'on peut faire pénétrer dans l'intérieur du cylindre par une petite ouverture pratiquée au-dessus du double fond, on s'assure de l'état de cuisson des tubercules. On ferme alors le robinet de vapeur, puis, ouvrant une trappe placée immédiatement au-dessus du double fond, on fait tomber les pommes de terre dans une trémie disposée au-dessus de deux cylindres en fonte cannelés qui les broient et d'où elles tombent dans la cuve à brasser, dans laquelle on a eu soin d'introduire au préalable 5 p. 100, en poids des pommes de terre, d'orge germée délayée dans 25 à 30 p. 100 d'eau. On met en marche

l'agitateur de la cuve et on règle l'introduction des pommes de terre de façon, qu'à la fin, la température ait atteint 60 à 65° sans jamais dépasser 70°. Au bout de deux ou trois heures, la saccharification est terminée ; on refroidit le moût et on le soumet à la fermentation comme précédemment.

Saccharification par les acides. — Ce procédé est surtout employé dans les pays où l'on ne trouverait que difficilement l'utilisation de la drêche.

Les matières amylacées les plus employées sont le maïs, le riz et toutes les céréales avariées. L'opération se fait en faisant chauffer les grains concassés avec de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique sous une pression de 3 à 4 atmosphères.

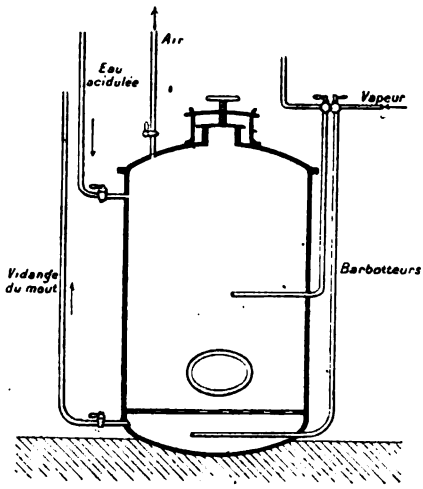


Fig. 160.

On introduit dans le saccharificateur, qui est en cuivre, 1,500 litres d'eau additionnée de 16 kilos d'acide chlorhydrique, puis, par le trou d'homme, 360 kilos de grains concassés. On ferme l'appareil, et on envoie de la vapeur par le barboteur inférieur ; quand tout l'air est chassé on ferme le robinet et, lorsque la pression a atteint 3 atmosphères, on la maintient, pendant environ une heure, en envoyant de la vapeur par le barboteur supérieur, de façon à bien mélanger la masse. L'opération est alors terminée, on ouvre le robinet de vidange et on utilise la pression existant dans l'appareil pour envoyer le liquide dans un bassin placé à un étage supérieur où on le sature partiellement avec de la craie, de façon à n'y laisser qu'environ 5 à 6 millièmes d'acide libre. On le fait ensuite refroidir à 20° par circulation dans des bassins plats, puis on l'envoie dans les cuves de fermentation. Ces moûts fermentent facilement. Pour la mise en route on se sert de levure de bière, mais plus tard, la fermentation est entretenue par simple addition au

moût d'une certaine quantité de liquide en pleine fermentation.

Distillation des liquides fermentés. — L'extraction de l'alcool des liquides fermentés s'effectue toujours par voie de distillation ; l'alcool étant le plus volatil se rencontre dans les premiers produits distillés, mais comme, pour l'obtenir en totalité, il est nécessaire de continuer l'ébullition jusqu'à ce que la température du liquide ait atteint la température d'ébullition de l'eau, il en résulte que cet alcool est toujours très aqueux.

Ainsi, pour extraire la totalité de l'alcool de 100 kilos de moût renfermant :

3 p. 100	d'alcool,	il faut en distiller	20	kilog.
4 p. 100	—	—	25	—
5 p. 100	—	—	29	—
6 p. 100	—	—	33	—

La richesse alcoolique des flegmes ainsi obtenus ne peut donc dépasser 15 à 20 p. 100.

Pour obtenir des alcools plus concentrés, il serait indispensable de soumettre ces flegmes à deux ou trois nouvelles distillations d'où résulterait une dépense notable de combustible et de temps. Ces inconvénients sont évités par l'emploi des *rectificateurs* et des *déflegmateurs*.

Les *rectificateurs* ne sont autre chose que des appareils redistillateurs chauffés non plus directement mais simplement par les vapeurs qui se dégagent de l'alambic. La rectification consiste donc à faire passer les vapeurs, au sortir de l'alambic, dans un liquide alcoolique qui les condense, s'enrichit en alcool, et qui, entrant alors en ébullition à une température moins élevée, émet des vapeurs plus riches en alcool qui sont dirigées à leur tour dans un 2e, un 3e... liquide où les mêmes phénomènes se reproduisent. Ce résultat peut être obtenu de deux façons différentes, soit par l'emploi de plusieurs chaudières disposées les unes à côté des autres, la première seule étant chauffée directement, soit, plus avantageusement, par l'emploi d'une *colonne à rectifier*.

En principe, ces colonnes se composent d'un gros cylindre en métal dans lequel sont disposés des plateaux percés de plusieurs orifices surmontés d'un tube de 2 centimètres de hauteur recou-

vert d'une calotte hémisphérique dont les bords sont maintenus, au moyen de pattes rivées, à 1 centimètre plus bas que l'orifice de l'ajutage qu'elles recouvrent. Le niveau du liquide sur chaque plateau est maintenu constant et intermédiaire entre l'ajutage et le bord inférieur des calottes par un tube central dont l'orifice est à un centimètre 1/2 au-dessous du bord supérieur de cet ajutage et qui descend à un centimètre au-dessus du plateau situé au-dessous de lui. Les vapeurs ne pouvant s'échapper par ce tube, dont le bord inférieur est immergé, traversent les ajutages recouverts de leurs calottes au-dessous desquelles elles s'échappent en barbottant dans le liquide qui recouvre le plateau. Les produits les plus volatils, c'est-à-dire les plus riches en alcool, continuent leur route à travers la colonne, tandis que les produits plus aqueux se condensent et retombent, par le tube central, sur le plateau inférieur.

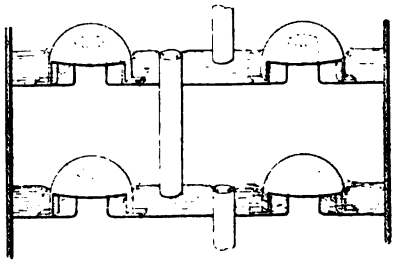


Fig. 161.

Les *déflegmateurs* ou *analyseurs* sont surtout employés pour l'enrichissement de liquides renfermant déjà une proportion d'alcool assez élevée. Aussi, dans tous les appareils rationnellement construits, sont-ils placés à la suite des rectificateurs.

Les déflegmateurs reposent sur ce principe que lorsqu'on abaisse la température d'un mélange de vapeurs d'eau et d'alcool il se produit une séparation ou *analyse* : une partie se condense, plus aqueuse que la vapeur primitive, tandis que l'autre portion, plus riche en alcool, reste à l'état de vapeur et peut, si on la conduit alors dans un réfrigérant, fournir un liquide plus alcoolique que le liquide ou la vapeur primitive.

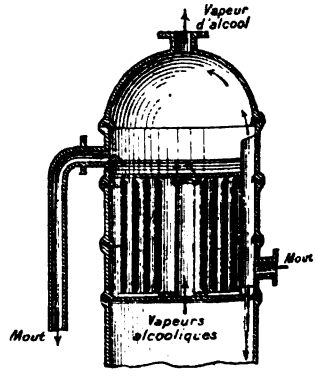


Fig. 162.

C'est ainsi qu'un mélange, à parties égales de vapeur d'alcool et de vapeur d'eau, étant refroidi à 85°,

fournira 41,6 p. 100 de liquide à 30 p. 100 d'alcool et 58,4 p. 100 de vapeurs à 78 p. 100 d'alcool.

Dans l'industrie cet enrichissement des vapeurs s'obtient en disposant à la partie supérieure d'une colonne à distiller un cylindre dans lequel est un serpentin plat autour duquel on fait circuler le moût avant son introduction dans l'alambic. Les vapeurs, après avoir traversé tous les plateaux de la colonne, pénètrent dans ce serpentin par le tube central, en suivent toutes les spires, puis se rendent dans un tube vertical placé sur le côté; par la partie inférieure de ce tube les produits condensés retournent dans la colonne, tandis que la vapeur, plus riche en alcool, s'échappe par sa partie supérieure et va se rendre dans les réfrigérants. Autour des spires de l'analyseur circule le moût qui, en même temps qu'il abaisse la température des vapeurs à 60 ou 70°, s'échauffe lui-même avant de se rendre, par un tube de trop-plein, non pas directement dans l'alambic, mais sur l'un des plateaux de la colonne dont le liquide a une richesse alcoolique à peu près identique à celle qu'il possède lui-même.

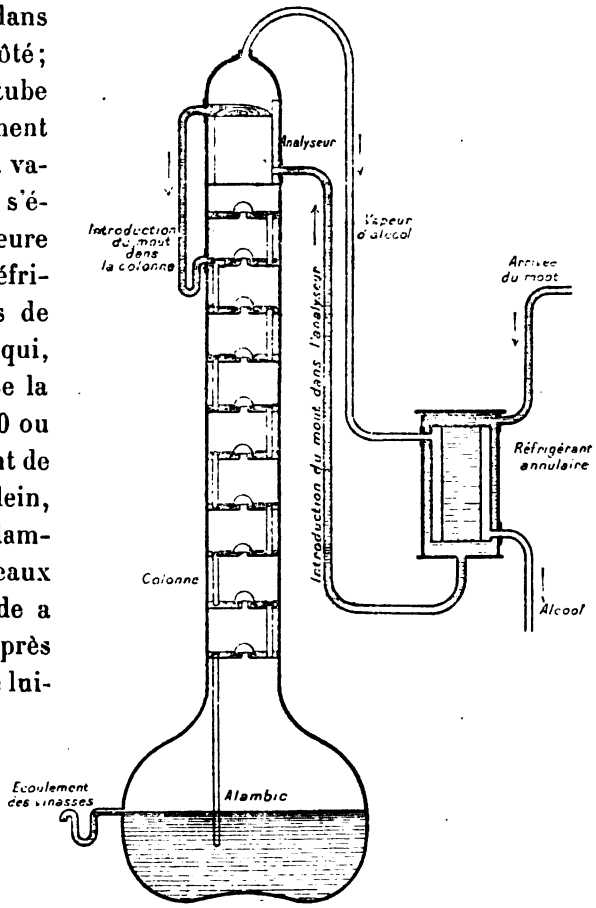


Fig. 163.

Les appareils de distillation des liquides fermentés sont assez nombreux, ils varient par leur forme et l'agencement des différentes parties qui les composent, mais ils sont tous basés sur les mêmes principes.

Les plus employés sont l'appareil Champonnois et l'appareil Savalle.

Appareil Champonnois. — Il est de construction simple et est surtout employé dans les distilleries agricoles.

Le mout froid, après avoir circulé dans le réfrigérant et avoir déterminé la condensation des vapeurs d'alcool, s'échauffe dans l'analyseur, puis parcourt toute la colonne de haut en bas. Il arrive ainsi dans l'alambic où, porté à l'ébullition par la chaleur

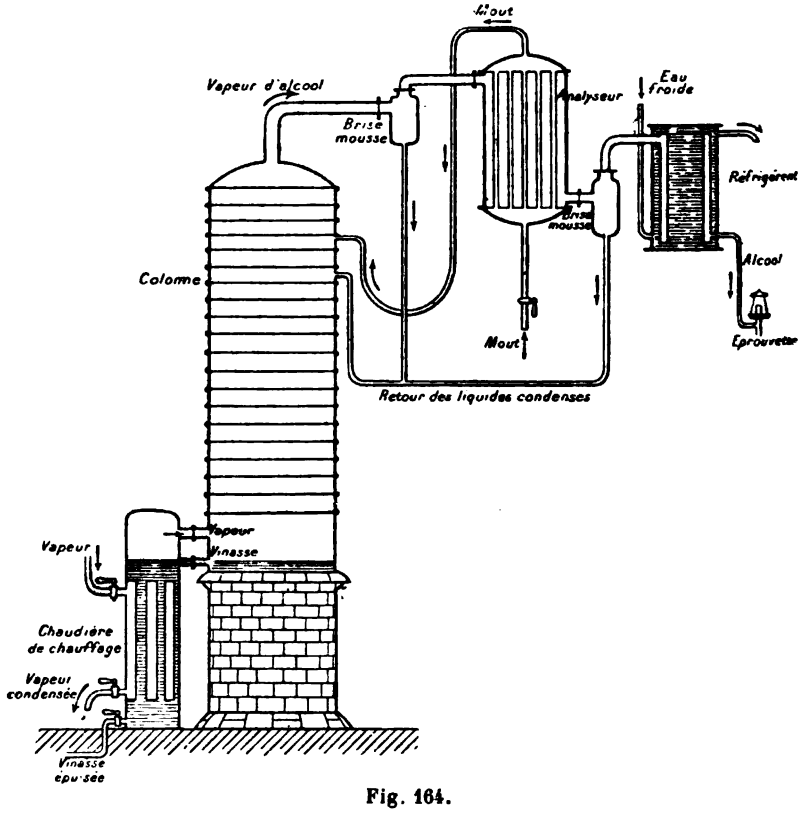


Fig. 164.

du foyer, il abandonne les dernières portions d'alcool qu'il peut encore renfermer et s'écoule d'une façon continue par le trop-plein placé sur le côté de la chaudière.

Appareil Savalle. — Cet appareil est employé pour la distillation des liquides fermentés de toute provenance.

Il est chauffé par la vapeur de la vinasse épuisée qui, au sortir

de la colonne, est portée à l'ébullition dans une chaudière tubulaire placée sur le côté. Cette chaudière est formée d'un cylindre à l'intérieur duquel est disposé un faisceau de tubes verticaux en cuivre dans lesquels circule la vapeur d'un générateur.

La colonne est en général en fonte, de forme rectangulaire et, à cause de son poids considérable, elle repose sur un massif en maçonnerie.

Le moût arrive dans un analyseur tubulaire qu'il traverse de bas en haut, puis redescend par un tube central pour se rendre dans la colonne qu'il parcourt de plateau en plateau jusqu'à sa base. La vinasse, ayant ainsi abandonné tout l'alcool qu'elle renfermait, traverse alors la chaudière tubulaire où, portée à l'ébullition, elle fournit la vapeur nécessaire au chauffage de la colonne, puis s'écoule d'une façon continue par un tube latéral.

Quant aux vapeurs d'alcool elles se rendent, au sortir de la colonne, d'abord dans un petit récipient ou brise-mousse d'où les liquides entraînés et condensés retournent à la colonne, puis traversent l'analyseur tubulaire où elles cèdent une partie de leur chaleur au moût. Les parties condensées retournent à la colonne, tandis que les vapeurs alcooliques, après avoir traversé un second brise-mousse, vont se condenser dans un réfrigérant tubulaire refroidi avec de l'eau.

Dans le but d'obtenir un travail plus régulier et d'éviter les excès de pression à l'intérieur de l'appareil, l'introduction de la vapeur dans la colonne est réglée par un régulateur spécial. A cet effet, la pression de la vapeur, avant son entrée dans la colonne, est transmise, par une tubulure latérale, au compartiment inférieur du régulateur. Ce compartiment est rempli partiellement d'eau que la vapeur refoule plus ou moins dans le compartiment supérieur où elle soulève ou abaisse un flotteur à large surface qui fait fonctionner le levier

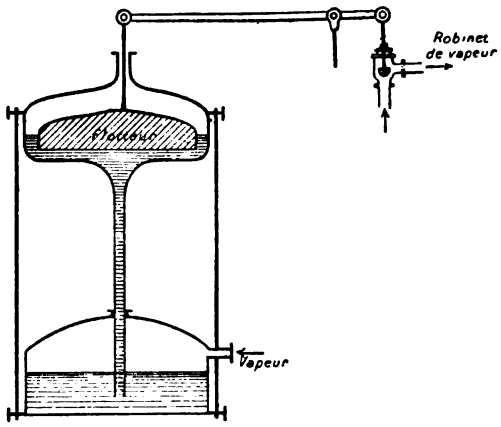


Fig. 165.

qui ouvre ou ferme le robinet de distribution de la vapeur.

L'appareil peut être réglé de telle sorte que la distillation de l'alcool ne varie pas d'un litre par heure.

Rectification des alcools. — Les alcools ou *flegmes*, obtenus par première distillation, renferment, lorsqu'ils proviennent de grains ou de mélasses, des proportions notables d'huiles diverses d'odeur désagréable. De là la nécessité de les soumettre à une nouvelle rectification en fractionnant les produits de façon à recueillir séparément les parties les plus légères ou alcools de *tête*, riches en aldéhydes, puis l'alcool pur ou alcool de *cœur* et enfin les alcools de *queue* ou alcools mauvais goût à point d'ébullition plus élevé et qui renferment des homologues supérieurs de l'alcool éthylique, tels que les alcools propylique, butylique. amylique, etc...

L'appareil Savalle, employé pour la rectification des flegmes, présente beaucoup d'analogie avec l'appareil de distillation décrit précédemment. Il se compose d'une chaudière de grande capacité chauffée par un serpentin de vapeur, d'une colonne, d'un analyseur tubulaire, d'un réfrigérant tubulaire où se condense l'alcool et d'une éprouvette-jauge permettant de se rendre compte d'une façon continue de la couleur, de la saveur, du degré, ainsi que de la quantité d'alcool distillé dans un temps donné.

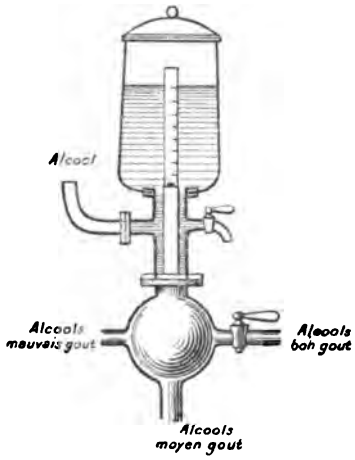


Fig. 166.

Cette éprouvette se compose d'une cloche en verre munie à sa base d'une douille par laquelle arrive l'alcool condensé; elle est traversée par un tube central muni d'un orifice à section insuffisante pour l'écoulement, sans pression, de la totalité de l'alcool que peut fournir l'appareil. Il en résulte que le niveau de l'alcool s'élève dans l'éprouvette jusqu'au point où la pression qu'il exerce sur l'orifice d'écoulement est suffisante pour que cet orifice puisse débiter le volume d'alcool qui arrive dans l'appareil.

La hauteur du liquide dans l'éprouvette varie donc et une gra-

duation faite sur le tube permet de déterminer la quantité de liquide écoulé par heure.

Au sortir de ce tube, l'alcool se rend dans une boule munie de trois robinets qui permettent de recueillir séparément les alcools bon goût, les alcools moyen goût et les alcools mauvais goût.

Pour rectifier les flegmes, on les introduit dans la chaudière et, à l'aide du serpentin, on les porte rapidement à l'ébullition en même temps que l'on refroidit énergiquement avec de l'eau froide l'analyseur. Toute la vapeur alcoolique est ainsi condensée et retourne à la colonne dont elle remplit les plateaux ; on reconnaît que ceux-ci sont *faits*, c'est-à-dire garnis de liquide, à ce que la pression dans le régulateur reste constante et n'augmente plus. On diminue alors l'afflux d'eau froide dans l'analyseur, de façon à ne condenser que les deux tiers de la vapeur alcoolique, tandis que l'autre tiers va se rendre dans le réfrigérant où il se condense à son tour et de là passe dans l'éprouvette.

Au commencement, on obtient les alcools mauvais goût de tête, chargés d'aldéhydes et d'éthers, qu'on envoie dans un bassin spécial, on recueille ensuite les alcools moyen goût de tête qu'on met également de côté, puis viennent les alcools bon goût. Vers la fin, réapparaissent des alcools moyen goût de queue qu'on réunit aux alcools moyen goût de tête. Quand la température a atteint 102°, l'opération est terminée, on ferme le robinet d'introduction de vapeur et on refroidit énergiquement l'analyseur de façon à faire rétrograder toutes les vapeurs dans la colonne qu'on vide ensuite au moyen d'un robinet spécial, de façon à envoyer les alcools mauvais goût de queue qu'elle renferme dans le bassin des alcools mauvais goût.

De nombreux procédés ont été proposés pour purifier les flegmes avant leur rectification et augmenter le rendement en alcool bon goût.

Tels sont :

L'addition aux flegmes d'une certaine dose d'un alcali (potasse ou soude) dont la proportion doit être celle strictement nécessaire pour la saturation des acides libres.

La filtration des flegmes à travers du noir animal qui absorbe divers principes odorants, mais a l'inconvénient de céder au liquide

alcoolique certaines matières empyreumatiques qui lui communiquent un goût particulier.

Le traitement des flegmes par divers produits oxydants, tels que : hypochlorites, acide chromique, permanganates, etc., qui détruisent assez complètement les principes odorants préexistants, mais ont l'inconvénient de transformer une partie des alcools en acides et de favoriser par suite la formation d'éthers.

L'action de l'air ordinaire employé en barbotage pendant la rectification ou de l'air ozonisé, lesquels agissent comme agent d'oxydation et comme agent mécanique en entraînant avec eux les produits les plus volatils.

Le traitement des flegmes par un couple zinc-cuivre qui transforme, par hydrogénation, les aldéhydes en alcools, suivi d'une électrolyse en vue de détruire les composés odorants que l'hydrogénation n'aurait pas atteints (Naudin).

Enfin, le battage des flegmes avec de l'essence de pétrole qui dissout les aldéhydes et les alcools supérieurs dont la solubilité dans ce véhicule est plus grande que dans l'eau faiblement alcoolisée.

Aucune de ces méthodes n'a, jusqu'à présent, reçu d'application générale dans l'industrie qui, pour l'obtention des alcools bon goût, a toujours recours à la rectification.

Alcool anhydre. — L'alcool le plus concentré fourni par l'industrie renferme toujours de l'eau. Pour obtenir de l'alcool anhydre, on le fait digérer avec de la chaux vive ; après vingt-quatre heures on distille, l'alcool obtenu marque 98°, on y ajoute de la baryte caustique dont une partie se dissout à l'état d'alcoolate de baryte, puis on distille en prenant garde aux soubresauts causés par le dépôt d'alcoolate de baryte qui est moins soluble à chaud qu'à froid.

L'alcool absolu, ainsi obtenu, doit être conservé dans des flacons bien bouchés, car il absorbe facilement l'humidité de l'atmosphère.

ÉTHERS ÉTHYLIQUES

Oxyde d'éthyle. $C^2H^5 — O — C^2H^5$.
(*Éther ordinaire.*)

Propriétés. — Liquide incolore, bouillant à 35°, cristallisable à

— 31°. $D_0 = 0,7364$. Il dissout $\frac{1}{60}$ de son volume d'eau et se dissout dans 9 parties d'eau. Il est miscible en toutes proportions à l'alcool et dissout un grand nombre de corps.

Par oxydation, il donne de l'aldéhyde et de l'acide acétique.

Les acides concentrés le transforment en général en leurs éthers éthyliques.

L'éther anhydre, traité par le chlore, donne des produits de substitution ou éthers chlorés. La substitution a lieu d'abord dans l'un seulement des deux groupes C^2H^5, et ce n'est que quand tout l'hydrogène de ce groupe a été enlevé que le second groupe est attaqué à son tour. Le produit ultime de la réaction est l'éther perchloré $C^4Cl^{10}O$, fusible à 69°.

Il dissout le brome et l'iode sans s'altérer. Il se combine avec un grand nombre de chlorures et bromures métalliques en donnant des composés cristallisés.

Préparation. — L'éther est obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool.

$$C^2H^5 - OH + SO^2 \left\langle \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right. = SO^2 \left\langle \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OH \end{matrix} \right. + H^2O$$

$$SO^2 \left\langle \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OH \end{matrix} \right. + C^2H^5 - OH = SO^2 \left\langle \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right. + C^2H^5 - O - C^2H^5$$

Dans un alambic en tôle, doublé intérieurement de plomb, on introduit 10 parties d'acide sulfurique à 66° Baumé préalablement additionné de 7 parties d'alcool à 90°.

On chauffe et, dès que la température a atteint 130°, on fait arriver dans l'alambic un mince filet d'alcool de façon à maintenir la température constante vers 140 ou 145°. Les vapeurs d'éther s'échappent par un tube qui les conduit dans une autre chambre où, dans un premier récipient, elles abandonnent une certaine quantité d'alcool entraîné, elles traversent ensuite une couche de chaux destinée à retenir l'acide sulfureux et enfin vont se condenser dans un serpentin refroidi. Pour purifier l'éther, on l'agite avec de l'eau qui dissout l'alcool et l'acide sulfureux et on le rectifie au bain-marie après l'avoir additionné d'un peu de lait de chaux.

La quantité d'alcool qu'on peut ainsi éthérifier est d'environ 15 à 20 fois le poids de l'acide sulfurique employé.

Pour obtenir de l'éther anhydre il faut, après l'avoir fait

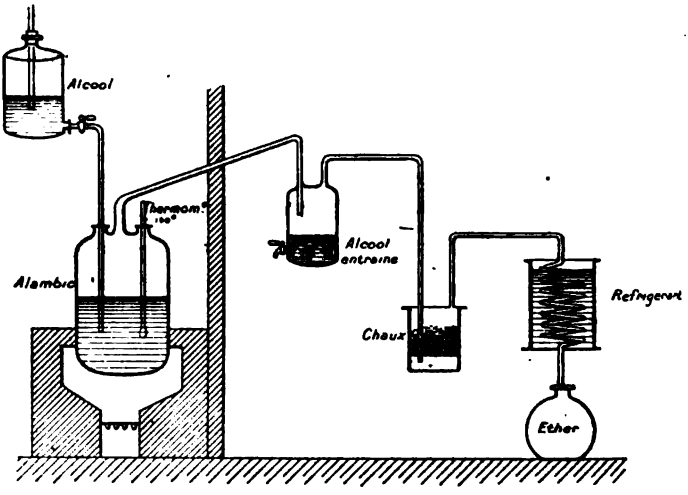


Fig. 167.

digérer sur de la chaux vive, le soumettre à une rectification en présence de sodium.

Applications. — L'éther est très employé en médecine. Il entre dans la composition du collodion, de la mélinite, et est fréquemment utilisé comme dissolvant.

Azotate d'éthyle. $AzO^2 - OC^2H^5$
(*Éther nitrique.*)

Liquide incolore, bouillant à 86°. $D_0 = 1,13$. Il détone par la chaleur.

On l'obtient par distillation d'un mélange de 4 parties d'acide azotique pur ($d = 1,3$) et 3 parties d'alcool anhydre additionné de 1 partie de nitrate d'urée qui a pour but de détruire les composés nitreux. Le produit distillé est agité avec du lait de chaux, séché sur du chlorure de calcium et rectifié.

Azotite d'éthyle. $AzO - OC^2H^5$.
(Éther nitreux.)

Liquide jaune pâle, d'odeur de pomme de reinette, bouillant à 17°. $D_{15} = 0.947$. L'eau le décompose à la longue.

On l'obtient par distillation d'un mélange d'acide azotique et d'alcool en présence de corps réducteurs comme l'amidon, la glucose, la tournure de cuivre ou l'azotite de potassium.

Acide éthylsulfurique. $SO^2 \begin{cases} OC^2H^5 \\ OH \end{cases}$
(Acide sulfovinique.)

Liquide sirupeux, soluble dans l'eau. Bouilli avec de l'eau, il se dédouble en alcool et acide sulfurique. Ses sels sont solubles et cristallisables.

On l'obtient par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool, on chauffe à 100°, puis on verse le produit dans l'eau en évitant toute élévation de température. On le sépare de l'excès d'acide sulfurique en le transformant en sel de baryum ou de plomb.

Sulfate d'éthyle. $SO^2 \begin{cases} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{cases}$

Liquide incolore, insoluble, bouillant vers 208° en se décomposant. $D_{19} = 1,184$. Chauffé avec de l'alcool, il donne de l'éther ordinaire.

On l'obtient en dirigeant des vapeurs d'anhydride sulfurique dans de l'alcool refroidi à 0°.

Formiate d'éthyle. $CHO - (OC^2H^5)$

Propriétés. — Liquide incolore, d'odeur forte et pénétrante, bouillant à 55°. $D_0 = 0.9356$.

Préparation. — On le prépare :

a. — En ajoutant peu à peu 10 parties d'acide sulfurique à un mélange de 6 parties d'alcool et 7 parties de formiate de sodium sec. La masse s'échauffe et l'éther distille. On l'agite avec du lait de

chaux, on le sèche sur du chlorure de calcium et on le rectifie.

b. — En chauffant vers 120°, pendant douze heures au réfrigérant ascendant, un mélange de 10 parties de glycérine, 10 parties d'acide oxalique et 1 partie d'eau, on ajoute 4 parties d'alcool et on distille. L'éther obtenu est purifié comme précédemment (Lorin).

Applications. — Il sert à parfumer les alcools et à leur communiquer l'arome du rhum.

Acétate d'éthyle. C^2H^3O — (OC^2H^5)

Propriétés. — Liquide incolore, d'odeur agréable, bouillant à 77°. $D_0 = 0,9146$. Il est soluble dans 7 parties d'eau ; des traces d'alcool le rendent soluble en toute proportion.

Préparation. — On l'obtient :

a. — Par distillation de 10 parties d'acétate de sodium fondu et d'un mélange refroidi de 6 parties d'alcool et 15 parties d'acide sulfurique. Le produit distillé est additionné de sel marin ; l'éther se sépare, on l'agite avec du lait de chaux, on le sèche sur du chlorure de calcium et on le rectifie.

b. — En faisant tomber goutte à goutte un mélange, en proportions équivalentes, d'alcool et d'acide acétique sur de l'acide sulfurique chauffé au bain d'huile à 130-135°. L'éther obtenu est purifié comme précédemment.

Autres éthers éthyliques.

On les obtient en faisant passer jusqu'à saturation un courant de gaz acide chlorhydrique sec dans un mélange d'alcool et de l'acide à éthérifier. On reprend par l'eau, l'éther peu soluble se sépare, on l'agite avec du lait de chaux, on le sèche sur du chlorure de calcium et on le rectifie.

Plusieurs de ces éthers entrent dans la composition des essences de fruits artificielles.

ÉTHYLAMINES

Monéthylamine $C^2H^5 — AzH^2$. — Liquide caustique, d'odeur ammoniacale, bouillant à 18°,7, soluble dans l'eau.

Diéthylamine $(C^2H^5)^2 = AzH$. — Liquide très soluble dans l'eau, bouillant à 57°.

Triéthylamine $(C^2H^5)^3 \equiv Az$. — Liquide bouillant à 91°, peu soluble dans l'eau.

Tétréthylammonium. — Son hydrate $(C^2H^5)^4$ Az. OH forme des sels cristallisables, en général déliquescents.

Les éthylamines s'obtiennent simultanément en chauffant au bain-marie 1 partie de chlorure d'éthyle avec 3 parties d'alcool à 95° saturé d'ammoniaque.

ALDÉHYDE ÉTHYLIQUE $CH^3 — CHO$

(Hydrure d'acétyle.)

Propriétés. — Liquide incolore, bouillant à 22°, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther. $D_0 = 0,8055$.

Les oxydants la transforment en acide acétique.

$$CH^3 — CH.O + O = CH^3 — CO.OH$$

Elle réduit le nitrate d'argent ammoniacal.

La potasse la résinifie en même temps qu'il se forme de l'acétate et du formiate de potassium.

Par l'action de l'ammoniaque à des températures plus ou moins élevées, elle donne naissance à diverses bases ou *oxaldines* formées avec élimination d'eau.

L'acide sulfurique, employé en petite quantité, la polymérise ; en proportion plus grande, il la carbonise.

Avec le bisulfite de sodium en solution concentrée, elle donne des cristaux de bisulfite acétyl-sodium $CH^3 — CH \begin{cases} SO^3Na \\ OH \end{cases}$, insolubles dans un excès de bisulfite.

Elle se combine avec les phénols en présence d'acides minéraux énergiques et avec l'aniline.

Préparation. — On l'obtient par oxydation de l'alcool.

$$CH^3 - CH^2.OH + O = CH^3 - CHO + H^2O$$

On introduit dans une cornue tubulée 15 parties de bichromate de potassium, et, par un entonnoir effilé à robinet, on y ajoute un mélange de 15 parties d'alcool, 60 parties d'eau et 20 parties d'acide sulfurique. On chauffe légèrement et on dirige les vapeurs, d'abord dans un récipient maintenu à 50°, puis dans deux flacons maintenus dans un mélange réfrigérant, le premier vide et le second renfermant de l'éther anhydre saturé de gaz ammoniac. On mélange ensuite le contenu des deux flacons, il se forme des cristaux d'aldéhydate d'ammoniaque qu'on recueille et décompose dans une cornue par de l'acide sulfurique dilué ; l'aldéhyde est condensée dans un mélange réfrigérant, séchée et rectifiée.

DÉRIVÉS CHLORÉS ET BROMÉS

Ils se forment par l'action du chlore ou du brome sur l'aldéhyde.

Aldéhyde trichlorée. $CCl^3 - CHO$
(Chloral.)

Propriétés. — Liquide incolore, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, bouillant à 97°,7. $D_0 = 1,5417$.

Elle dissout le chlore, le brome, l'iode, le soufre, le phosphore. Elle se combine avec les bisulfites alcalins et réduit le nitrate d'argent ammoniacal.

Elle forme avec l'eau un hydrate $C^2HCl^3O + H^2O$ cristallisé, fusible à 50-51°, qui, chauffé avec de l'acide sulfurique, régénère le chloral anhydre. En présence d'un peu d'acide sulfurique il se forme du métachloral insoluble qui, à 200°, régénère le chloral.

Préparation. — Le chloral s'obtient en faisant passer dans de

l'alcool très concentré et refroidi vers 0° un courant de chlore sec. On termine la réaction en chauffant à la fin la liqueur vers 100° au bain-marie jusqu'à ce que le chlore ne soit plus absorbé. Après refroidissement, le tout se prend en une masse cristalline d'alcoolate de chloral qu'on essore, puis qu'on traite par de l'acide sulfurique qui détruit toutes les substances autres que le chloral. Finalement on le rectifie, d'abord sur de l'acide sulfurique, puis sur de la chaux vive.

Applications. — Le chloral est employé en médecine comme succédané de l'opium.

Aldéhyde tribromée. $CBr^3 - CHO$

(*Bromal.*)

Liquide incolore, bouillant à 172°. Il forme avec l'eau un hydrate fusible à 53°,5. Ses propriétés sont les mêmes que celles du chloral.

ALCOOLS PROPYLIQUES

ALCOOL PROPYLIQUE PRIMAIRE. $CH^3 - CH^2 - CH^2 OH$

Liquide bouillant à 98°,5. $D_0 = 0,820$. Il est soluble dans l'eau ; le chlorure de calcium et le carbonate de potassium le séparent de ses solutions aqueuses.

On le rencontre dans les résidus de la distillation des liquides ayant subi la fermentation alcoolique.

ALCOOL PROPYLIQUE SECONDAIRE. $CH^3 - CH.OH - CH^3$

(*Alcool isopropylique ou diméthylcarbinol.*)

Liquide bouillant à 87°. $D_{15} = 0,791$. Il est soluble dans l'eau. Il forme avec l'eau divers hydrates bouillant à 80-85°.

On l'obtient par hydrogénation de l'acétone au moyen de l'amalgame de sodium.

ALDÉHYDE PROPYLIQUE SECONDAIRE. $CH^3 - CO - CH^3$
(*Acétone.*)

Propriétés. — Liquide incolore, bouillant à 56°,3. $D_0 = 0,8144$; soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther.

Elle forme avec les bisulfites alcalins un composé cristallisable, insoluble dans un excès de bisulfite et dans l'éther, soluble dans l'eau et l'alcool.

L'amalgame de sodium, en présence d'eau, la transforme en alcool isopropylique.

$$CH^3 - CO - CH^3 + 2H = CH^3 - CH.OH - CH^3.$$

Avec l'acide sulfurique, elle forme du mésitylène C^9H^{12}, de l'oxyde de mésityle $C^6H^{10}O$ et de l'acide mésitylsulfurique.

Préparation. — L'acétone s'obtient par distillation sèche de l'acétate de calcium.

$$(CH^3 - CO.O)^2 Ca = CH^3 - CO - CH^3 + CO^3Ca$$

Le produit distillé, additionné de chlorure de calcium, abandonne l'acétone qu'on sèche et rectifie.

On l'obtient en grande quantité, en même temps que l'alcool méthylique, dans la distillation du bois et par décomposition de l'acétate ferreux dans la fabrication de l'aniline. Pour la purifier on l'agite avec une solution de bisulfite de sodium, on essore la combinaison cristalline obtenue et on régénère l'acétone par distillation avec de la lessive de soude caustique.

Applications. — L'acétone est surtout employée, en mélange avec l'alcool méthylique, pour la dénaturation de l'alcool ordinaire.

ALCOOL ALLYLIQUE. $CH^2 = CH - CH^2 OH$

Liquide bouillant à 97°, soluble dans l'eau.

ALDÉHYDE ALLYLIQUE. $CH^2 = CH - CHO$
(*Acroléine.*)

Liquide bouillant à 52°,4, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Ses vapeurs sont très irritantes.

Elle prend naissance dans la distillation des corps gras.

On l'obtient par distillation de la glycérine en présence de bisulfate de sodium ou d'anhydride phosphorique.

ALCOOLS BUTYLIQUES. $C^4H^{10}O$

L'alcool isobutylique primaire (isopropylcarbinol) $(CH^3)^2 = CH - CH^2OH$ bout à 108°5. On le rencontre dans les résidus de la distillation des alcools de pommes de terre et de mélasses.

Son *aldéhyde* $(CH^3)^2 = CH - CHO$, bout à 62° et se rencontre en dissolution dans les essences légères de résine.

ALCOOLS AMYLIQUES. $C^5H^{12}O$

L'alcool amylique de fermentation ou huile de pommes de terre s'extrait, par distillation, des derniers produits de la distillation de l'alcool ordinaire, obtenu au moyen des matières amylacées. On traite par l'eau et le liquide surnageant est soumis à des distillations fractionnées.

Il bout à 132°; c'est un mélange de deux alcools isomères, l'un inactif sur la lumière polarisée ou alcool *isopropyléthylique :*

$$\left.\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\right\rangle CH - CH^2 - CH^2.OH$$

L'autre actif sur la lumière polarisée ou alcool *isométhyléthyléthylique* :

$$\left.\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 - CH^2 \end{matrix}\right\rangle CH - CH^2.OH.$$

On le rencontre en petite quantité dans tous les liquides fermentés.

Il est doué de propriétés toxiques, et c'est à sa présence dans

les boissons alcooliques qu'on attribue la majeure partie des phénomènes de l'alcoolisme chronique.

Les *éthers amyliques* (*acétate d'amyle* bouillant à 138°, *butyrate d'amyle* bouillant à 170°, *valerate d'amyle* bouillant à 190°) sont employés pour la fabrication des essences de fruits artificielles. On les obtient par l'action du gaz acide chlorhydrique sec sur un mélange d'alcool amylique et de l'acide à éthérifier.

L'*aldéhyde isopropyléthylique* ou *valéral* $(CH^3)^2 = CH - CH^2 - CHO$ bout à 98° et se rencontre dans les essences légères de résine.

ALCOOLS HEXYLIQUES. $C^6 H^{14} O$

L'alcool hexylique primaire se rencontre à l'état d'éther butyrique dans l'essence d'*heracleum spondylium*.

Il bout à 157-158°.

ALCOOLS HEPTYLIQUES. $C^7 H^{16} O$

L'*alcool heptylique normal primaire* bout à 170-175°. On le rencontre dans l'huile de marc de raisin et dans les produits de la distillation du ricinolate de sodium.

ALCOOL HEXADECYLIQUE. $C^{16} H^{34} O$

(*Alcool cétylique ou éthalique.*)

Lamelles nacrées, fusibles à 49°, bouillant vers 360°, solubles dans l'alcool et l'éther.

On le rencontre, sous forme d'éthers margarique et stéarique, dans le blanc de baleine.

Pour l'obtenir, on saponifie le blanc de baleine par de la potasse alcoolique. On reprend par l'eau et on précipite la liqueur par du chlorure de calcium, on lave et sèche, puis on traite la matière pulvérisée par de l'éther qui dissout l'alcool qu'on purifie par cristallisation.

Blanc de baleine ou spermaceti. — C'est un mélange de palmitate de cétyle ou cétine et d'éthers stéarique, myristique, cocinique

de l'alcool cétylique. On le trouve chez le cachalot dans deux cavités situées entre les os du crâne et la couche de graisse que recouvre la peau. Pour le purifier, on l'exprime sous des presses pour en séparer l'huile, puis on le fait bouillir avec de la lessive de soude. Les dernières portions d'huile se saponifient et le blanc de baleine, dont la saponification est plus lente, reste inaltéré ; on le lave à l'eau chaude et on le coule dans des moules.

Il fond à 49°. Sa densité = 0,943.

ALCOOL CERYLIQUE. $C^{27} H^{56} O$

Masse cireuse, fusible à 79°, soluble dans l'alcool et l'éther.

On l'obtient par saponification de la cire de Chine ou cérotate de céryle. On précipite le savon obtenu par le chlorure de baryum et on reprend par l'alcool ou l'éther qui dissolvent l'alcool cérylique.

Cérotate de céryle. $C^{27}H^{55}. C^{27}H^{53}O^{2}$

(*Cire de Chine.*)

La cire de Chine se trouve sur divers arbres de la Chine où elle est produite par une sécrétion résultant de la piqûre de petits insectes du genre *Coccus*. La cire forme autour des branches de l'arbre des boules de la grosseur d'un œuf de poule et de nuance violette. Pour l'épurer, on la soumet à plusieurs lavages à l'eau bouillante. Purifiée par cristallisation dans l'alcool, elle fond à 88°.

Elle est employée aux mêmes usages que la cire d'abeilles.

ALCOOL MYRICIQUE ou MÉLISSIQUE. $C^{30} H^{62} O$

Aiguilles fusibles à 86°, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine. Cet alcool se rencontre, à l'état d'éther palmitique, en mélange avec de l'acide cérotique, dans la cire d'abeilles.

On l'obtient en épuisant la cire par de l'alcool qui dissout l'acide cérotique et saponifiant le résidu avec de la potasse alcoolique. On reprend par l'éther qui dissout l'alcool myricique.

Cire d'abeilles.

Elle est formée de deux principes, l'un soluble dans l'alcool, l'acide cérotique, l'autre peu soluble, la myricine ou palmitate de myricyle.

Elle est sécrétée par les abeilles auxquelles elle sert à construire les rayons dans lesquels elles déposent le miel. Pour obtenir la cire, les gâteaux sont coupés en petits fragments, puis sont soumis à une forte pression pour en extraire le miel. Le résidu est ensuite fondu dans l'eau bouillante dans laquelle ce qui reste de miel se dissout. La cire vient nager à la surface, on la laisse refroidir, on la fait fondre de nouveau sans eau, puis on la coule dans des moules en bois. C'est la *cire jaune* ou *cire vierge*. Pour la blanchir, on la fait fondre de nouveau, puis on la coule, en minces filets, sur un cylindre, tournant dans de l'eau froide. On l'obtient ainsi sous forme de rubans qu'on fait blanchir en les exposant sur le pré. On la refond et finalement on la coule en petits pains ronds et plats ; c'est *cire blanche* ou *épurée*.

La cire est employée pour frotter les appartements, pour confectionner la cire à cacheter, les crayons lithographiques et, dans certains pays, pour la confection des bougies.

ALCOOLS DIATOMIQUES

GLYCOL ÉTHYLÉNIQUE. $CH^2.OH — CH^2.OH$

Propriétés. — Liquide incolore, un peu sirupeux, de saveur sucrée. $D_0 = 1,125$. Il bout à 197°,5, est soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther. Par oxydation, il se transforme en acide glycolique $CH^2.OH — CO.OH$ et acide oxalique $CO.OH — CO.OH$.

Préparation. — On l'obtient en mélangeant 1 molécule de bromure d'éthylène ou dibromhydrine glycolique avec 2 molécules d'acétate de potassium dissous dans deux fois son poids d'alcool à 80°, on fait bouillir un jour ou deux dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. Quand le dépôt de bromure de potassium n'augmente plus, on laisse refroidir, on filtre et on distille en recueil-

lant ce qui passe de 140° à 250°. Ce produit est formé d'un mélange de glycol mono et diacétique et d'un peu de glycol. On l'introduit dans un ballon, on y ajoute peu à peu une solution bouillante d'hydrate de baryte jusqu'à réaction alcaline et on fait bouillir pendant une ou deux heures. De l'acétate de baryum se dépose, on reprend le tout par de l'alcool à 90°, on filtre et on soumet la liqueur à la distillation en recueillant ce qui passe de 140° à 250°. On isole le glycol par distillations fractionnées.

ANHYDRIDES DU GLYCOL

Ils dérivent d'une ou plusieurs molécules de glycol, par perte d'une ou plusieurs molécules d'eau.

Le premier anhydride ou *oxyde d'éthylène* $\left.\begin{matrix}CH^2\\|\\CH^2\end{matrix}\right\rangle O$, bout à 13°,5, il est soluble dans l'eau et possède des propriétés alcalines énergiques. On l'obtient par l'action de la potasse sur la monochlorhydrine du glycol.

$$CH^2Br - CH^2.OH + KOH = \left.\begin{matrix}CH^2\\|\\CH^2\end{matrix}\right\rangle O + KBr + H^2O$$

Les autres anhydrides dérivent de deux ou plusieurs molécules de glycol, et font fonction d'alcools diatomiques. On les obtient par l'action du bromure ou de l'oxyde d'éthylène sur le glycol.

ÉTHERS DU GLYCOL

On les obtient en chauffant à une température plus ou moins élevée des mélanges, en proportions convenables, de glycol et de l'acide à éthérifier.

AUTRES ALCOOLS DIATOMIQUES

Les glycols *propyliques* $C^3H^8O^2$, *butyliques* $C^4H^{10}O^2$, *amyliques* $C^5H^{12}O^2$, etc., s'obtiennent par l'action des bibromures des propylènes, butylènes, amylènes, etc., correspondants sur l'acétate d'argent et saponification des diacétines obtenues par l'hydrate

de baryte. Leurs propriétés dépendent surtout de la nature primaire, secondaire ou tertiaire de leurs groupements alcooliques.

ALCOOLS TRIATOMIQUES

PROPYLGLYCÉRINE. $CH^2.OH — CH.OH — CH^2.OH$

(Glycérine ordinaire.)

Propriétés. — Liquide sirupeux, hygroscopique, incolore, inodore, de saveur sucrée. $D_{15} = 1,36$.

Par le froid la glycérine se solidifie en cristaux fusibles à + 17°, mais elle reste facilement en surfusion. Elle est soluble en toutes proportions dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther, le chloroforme, les huiles, les hydrocarbures; elle dissout un très grand nombre de corps.

Elle bout à 180°, sous une pression de 20^{mm}; pure, elle peut distiller, sans altération, à 290° sous la pression ordinaire, mais, impure, elle se décompose partiellement avec formation d'anhydrides plus ou moins condensés, d'acroléïne et de gaz combustibles.

Les deshydratants la transforment en acroléine. Par oxydation, au moyen de l'acide nitrique, elle fournit surtout de l'acide glycérique.

Sous l'influence de l'oxygène électrolytique, elle donne des acides formique, acétique, glycérique, du trioxyméthylène et un glucose non fermentescible.

Le chlore et le brome donnent des produits complexes non étudiés; l'iode est sans action sur elle.

Chauffée avec de l'acide oxalique, elle fournit d'abord de l'acide carbonique, puis de l'acide formique et, à une température plus élevée, de l'oxyde de carbone et de l'alcool allylique.

Elle est susceptible de fermenter et, suivant le ferment employé, il se forme des alcools éthylique, propylique normal, butylique normal, propylglycol normal, etc...

Fabrication. — On l'obtient, dans les fabriques de bougies, comme produit secondaire de la saponification des corps gras. On l'extrait, soit des liquides provenant de la saponification calcaire sous pression, soit des eaux ayant servi à décomposer les acides sul-

fogras de la saponification sulfurique. (Voir *Fabrication des acides gras.*)

Les eaux de saponification calcaire, marquant 5° B. sont neutralisées par de l'acide sulfurique, celles provenant de la saponification sulfurique sont neutralisées par de la chaux. Dans les deux cas les liquides obtenus sont soumis à l'évaporation jusqu'à 20° B., puis abandonnés au refroidissement. On filtre pour séparer le dépôt de sulfate de calcium et on évapore de nouveau jusqu'à 28° B. La glycérine ainsi obtenue est décolorée sur du noir animal ; elle n'est pas pure et renferme des sels de calcium en dissolution.

Pour la purifier, on la distille dans un courant de vapeur surchauffée à 180°. Les produits de la distillation sont condensés dans un réfrigérant vertical dont chaque spire est munie à sa base d'un siphon permettant de fractionner les produits. Dans les pre mières spires se condense de la glycérine à 28° B., dans les dernières un mélange de glycérine et d'eau qui rentre dans la fabrication.

La glycérine s'extrait encore des eaux d'épinage des fabriques de savon ; ces eaux, très chargées de sels de sodium (sulfate, chlorure, carbonate de sodium), sont soumises à l'évaporation dans un bassin dans lequel tourne un gros cylindre creux chauffé à la vapeur. Ce cylindre est recouvert de godets qui viennent puiser la lessive dans le bassin et la déversent sur sa surface où elle s'évapore rapidement. Le liquide, suffisamment concentré, est ensuite soumis à la distillation dans un courant de vapeur.

Applications. — La glycérine est employée en pharmacie, en parfumerie comme dissolvant des parfums, pour la fabrication de la nitroglycérine et, par ses propriétés hygroscopiques, pour maintenir humides diverses substances (argile à modeler, tissus, etc...).

ANHYDRIDES DE LA GLYCÉRINE

Ils dérivent d'une ou plusieurs molécules de glycérine par perte d'une ou plusieurs molécules d'eau.

Le premier anhydride ou *glycide* $\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH \\ | \\ CH^2 \end{array} > O$ s'obtient par l'action de la baryte sur la monochlorhydrine. Il bout à 160-165°. Il fonctionne comme alcool monatomique et donne des éthers, tels que :

Le *glycide chlorhydrique* ou *épichlorhydrine* $\begin{array}{l} CH^2.Cl \\ | \\ CH \\ | \\ CH^2 \end{array} > O$ bouillant à 119°

Le *glycide bromhydrique* $\begin{array}{l} CH^2Br \\ | \\ CH \\ | \\ CH^2 \end{array} > O$ bouillant à 138-140°

Les autres anhydrides, résultant de la condensation de plusieurs molécules de glycérine, sont des alcools polyatomiques, tels sont :

L'*alcool diglycérique* $\begin{array}{l} C^3H^5 \\ C^3H^5 \end{array} \begin{array}{l} (OH)^2 \\ O \\ (OH)^2 \end{array}$

L'*alcool triglycérique* $\begin{array}{l} C^3H^5 \\ C^3H^5 \\ C^3H^5 \end{array} \begin{array}{l} (OH)^2 \\ O \\ OH \\ O \\ (OH)^2 \end{array}$

ÉTHERS DE LA GLYCÉRINE

Les **oxydes alcooliques** ou **éthers mixtes de la glycérine** s'obtiennent par l'action des chlorhydrines sur les alcools sodés ou par l'action des bromures ou iodures alcooliques sur la glycérine en présence de potasse, tels sont :

La *monoéthyline* $C^3H^5(OH)^2(OC^2H^5)$, bouillant à 230°
La *diéthyline* $C^3H^5(OH)(OC^2H^5)^2$, bouillant à 191°
La *triéthyline* $C^3H^5(OC^2H^5)^3$, bouillant à 180-190°

Dans la classe des **éthers simples**, les *monoéthers* s'obtiennent

par l'action de l'acide anhydre sur la glycérine à 100°. Les *di* et *triéthers* s'obtiennent par l'action des chlorures ou bromures de phosphore. Quant aux éthers dans lesquels la substitution a lieu dans le groupe CH. OH, on les prépare au moyen de l'alcool allylique $CH^2 = CH — CH^2 OH$.

Tels sont :

La *monochlorhydrine* α $CH^2.OH — CH.OH — CH^2Cl$, bouillant à 213°
La *monochlorhydrine* β $CH^2.OH — CH.Cl — CH^2.OH$, bouillant à 235°
La *dichlorhydrine* α $CH^2.Cl — CH.OH — CH^2.Cl$, bouillant à 171°
La *dichlorhydrine* β $CH^2.OH — CH.Cl — CH^2Cl$, bouillant à 180°
La *trichlorhydrine* $CH^2Cl — CH.Cl — CH^2Cl$, bouillant à 155°

Quant aux **éthers composés**, ils sont très nombreux ; ceux formés par l'union des acides organiques avec la glycérine, s'obtiennent en chauffant en tubes scellés, à des températures de 150 à 250°, des mélanges, en proportions convenables, de glycérine et de l'acide à éthérifier.

Mononitrine. $C^3H^5 (OH)^2 (OAzO^2)$

Huile jaunâtre, soluble dans l'eau et l'alcool, non distillable, ne détonant pas par le choc. Elle se forme par l'action de l'acide azotique étendu de 10 parties d'eau sur le glycide, on sature par le carbonate de sodium et on épuise la liqueur par de l'alcool éthéré qui l'abandonne par évaporation.

Trinitrine $C^3H^5 (OAzO^2)^3$
(*Nitroglycérine.*)

Propriétés. — Huile jaunâtre, vénéneuse, cristallisable à + 8°, peu soluble dans l'eau (1 partie pour 800), soluble dans l'alcool (1 partie pour 3), dans l'éther, l'acide acétique, le chloroforme, peu soluble dans le sulfure de carbone (1 partie pour 120). Elle détone avec violence à 193° ou par le choc.

Fabrication. — On l'obtient par l'action de la glycérine sur un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique, ou mieux, par l'action de l'acide nitrique sur l'acide sulfoglycérique; on évite ainsi la forte élévation de température résultant de l'action de l'acide sulfurique sur la glycérine concentrée. Dans un bassin en fonte doublé

de plomb et muni d'un agitateur, on introduit 590 kilogrammes d'acide nitrique ($d = 1,48$) et un mélange, fait à l'avance, de 1,180 kilogrammes d'acide sulfurique et 285 kilogrammes de glycérine. On met l'agitateur en marche et on refroidit au moyen d'un serpentin d'eau froide. La température ne doit pas dépasser 16°. Après vingt-quatre heures, la nitroglycérine se sépare, on la lave à l'eau pure, puis à l'eau additionnée de carbonate de sodium. On la conserve dans des réservoirs en plomb.

Applications. — Elle est employée pour la fabrication de divers explosifs.

La *dynamite* est obtenue en mélangeant 75 parties de nitroglycérine avec 25 parties d'une matière minérale pulvérulente, telle que la terre d'infusoires ou les restes minéraux d'une espèce de mousse qui croît sur les eaux stagnantes.

Les explosifs gélatineux sont obtenus par le mélange de 93 parties de nitroglycérine et 7 parties de nitrocellulose.

Acides glycérosulfuriques.

Acide glycéromonosulfurique $C^3H^5 (OH)^2 (O — SO^2 — OH)$. Liquide très instable, qu'on obtient par l'action de l'acide sulfurique concentré sur la glycérine.

Ses sels sont très solubles dans l'eau.

Acide glycérodisulfurique $C^3H^5 (OH) (O — SO^2 — OH)^2$. Il se forme par l'action de l'eau sur l'acide glycérotrisulfurique.

Acide glycérotrisulfurique $C^3H^5 (O — SO^2 — OH)^3$. Cristaux hygroscopiques. On l'obtient par l'action de la glycérine sur la chlorhydrine sulfurique. Ses sels sont amorphes.

Formines.

Monoformine $C^3H^5 (OH)^2 (OCHO)$. Liquide bouillant vers 165°.

Diformine $C^3H^5 (OH) (OCHO)^2$. Liquide soluble dans l'alcool.

Acétines.

Monacétine $C^3H^5(OH)^2(OC^2H^3O)$. Liquide soluble dans l'éther.
Diacétine $C^3H^5(OH)(OC^2H^3O)^2$. Liquide bouillant à 280°.
Triacétine $C^3H^5(OC^2H^3O)^3$. Liquide distillable.

Butyrines.

Monobutyrine $C^3H^5(OH)^2(OC^4H^7O)$. Huile soluble dans l'eau.
Dibutyrine $C^3H^5(OH)(OC^4H^7O)^2$. Liquide bouillant à 320°, soluble dans l'eau.
Tributyrine $C^3H^5(OC^4H^7O)^3$. Liquide insoluble dans l'eau.

Valérines.

Monovalérine $C^3H^5(OH)^2(OC^5H^9O)$. Huile soluble dans l'eau.
Divalérine $C^3H^5(OH)(OC^5H^9O)^2$. Huile d'odeur de poisson.
Trivalérine $C^3H^5(OC^5H^9O)^3$. Huile insoluble dans l'eau, on la rencontre dans l'huile de dauphin.

Palmitines.

Monopalmitine $C^3H^5(OH)^2(OC^{16}H^{31}O)$. Aiguilles fusibles à 58°, solubles dans l'éther.
Dipalmitine $C^3H^5(OH)(OC^{16}H^{31}O)^2$. Lames ou aiguilles fusibles à 59°.
Tripalmitine $C^3H^5(OC^{16}H^{31}O)^3$. Cristaux fusibles à 61°, solubles dans l'éther. Elle se rencontre dans l'huile de palme, les graisses, la cire du Japon.

Stéarines.

Monostéarine $C^3H^5(OH)^2(OC^{18}H^{35}O)$. Aiguilles fusibles à 61°, solubles dans l'éther chaud.
Distéarine $C^3H^5(OH)(OC^{18}H^{35}O)^2$. Aiguilles fusibles à 58°, solubles dans l'éther.
Tristéarine $C^3H^5(OC^{18}H^{35}O)^3$. Paillettes fusibles à 71°, solubles dans l'éther. Elle existe en forte proportion dans le suif.

Oléines.

Monoléine C^3H^5 $(OH)^2$ $(OC^{18}H^{33}O)$. Huile jaunâtre, solidifiable vers + 15°, très altérable à l'air, distillable dans le vide. $D_{21} = 0,947$.

Dioléine C^3H^5 (OH) $(OC^{18}H^{33}O)^2$. Huile solidifiable vers + 15°, altérable à l'air. $D_{21} = 0,921$.

Trioléine C^3H^5 $(OC^{18}H^{33}O)^3$. Huile peu soluble dans l'alcool, soluble dans l'éther et le sulfure de carbone. Elle s'altère à l'air. $D_0 = 0,92$. Elle constitue la partie liquide des corps gras naturels.

Traitée par les vapeurs nitreuses ou le nitrate mercurique, elle se transforme en un isomère solide, cristallisable, fusible à 32°, l'*élaidine*.

CORPS GRAS NATURELS

Les corps gras naturels sont des mélanges, en proportions variables, des éthers glycériques des acides gras proprement dits.

Ceux dans lesquels domine l'oléine (trioléine) sont liquides à la température ordinaire, ceux au contraire qui renferment une forte proportion de stéarine (tristéarine), de palmitine (tripalmitine), etc., sont solides.

Etat naturel. — Les corps gras sont très répandus dans la nature :

Chez les végétaux, on les rencontre dans les graines, quelquefois dans les parties charnues des fruits.

Chez les animaux, ils sont renfermés dans les aréoles du tissu cellulaire.

Propriétés. — Ils sont incolores et inodores lorsqu'ils sont purs, mais, en général, ils sont colorés en jaune et d'odeur variable par suite de la présence de petites quantités de matières étrangères.

Leur densité varie de 0,90 à 0,93. Ils tachent le papier d'une façon persistante, sont insolubles dans l'eau, en général peu

solubles dans l'alcool, solubles dans l'éther, la benzine, le pétrole, le sulfure de carbone.

Chauffés vers 300°, ils émettent, en se décomposant, des vapeurs d'odeur âcre.

Exposés à l'air, ils s'oxydent plus ou moins rapidement, deviennent acides et rancissent. Certaines huiles perdent ainsi leur fluidité, s'épaississent et se transforment en des corps de nature résineuse, ce sont les *huiles siccatives*.

Les corps gras peuvent être divisés en trois classes :

Les *huiles* qui sont liquides à la température ordinaire;

Les *beurres* dont la consistance est molle et le point de fusion situé vers 30°;

Les *suifs* qui ne fondent que vers 40 à 50°.

Huiles.

Huile d'olives. — Les olives sont broyées sous des meules verticales en pierre ou en bois tournant dans une auge en pierre. La pulpe obtenue est introduite dans des *cabas* ou *scoufins* en sparterie et soumise à l'action de presses en bois. L'huile qui s'écoule est recueillie dans un réservoir. La première pression terminée, on ouvre les scoufins, on verse sur la pâte ou *grignon* qu'ils renferment une certaine quantité d'eau chaude et l'on presse de nouveau. On répète en général deux à trois fois cette même opération. L'huile s'écoule mélangée d'eau et, quand elle est remontée à la surface, on soutire l'eau pour isoler l'huile.

Les huiles, ainsi obtenues, après avoir été abandonnées quelque temps dans de vastes citernes en ciment où elles laissent déposer toutes les matières étrangères qu'elles tiennent en suspension sont livrées au commerce comme *huiles comestibles*.

Lorsque, par suite de leur origine et du manque de soins apporté à leur fabrication, elles sont impropres aux usages culinaires, elles sont utilisées, sous le nom d'*huiles à fabrique,* pour le graissage des machines, la fabrication des savons ou l'ensimage de la laine.

Enfin, lorsque, abandonnées longtemps à elles-mêmes, elles sont devenues complètement rances, elles sont employées en tein-

ture, sous le non d'*huiles tournantes,* par la propriété qu'elles possèdent de former une émulsion avec les lessives alcalines.

Quant aux grignons, restés dans les scoufins après l'extraction de l'huile, on les broye sous des meules avec de l'eau qui entraîne l'huile qu'ils renferment encore et qui, plus tard, remonte à la surface. Cette huile porte le nom d'*huile de ressence* et est employée pour la fabrication des savons.

Aujourd'hui on préfère en général traiter ces grignons par le sulfure de carbone dans un appareil identique à celui employé pour la fabrication des huiles dites d'*extraction.* (Voir *Huiles d'extraction.*) Le sulfure dissout l'huile qu'on sépare ensuite par distillation. Cette huile est verdâtre et est employée, sous le nom d'*huile de pulpes*, dans la fabrication du savon.

Huiles de graines. — Les huiles de graines sont obtenues en soumettant à l'action de presses les graines oléagineuses de divers végétaux, tels que les arachides, les sésames, le colza, le lin, etc...

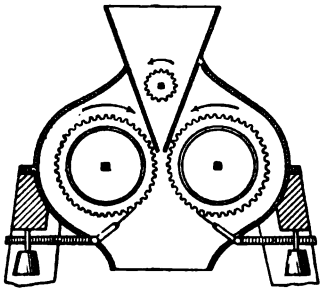


Fig. 168.

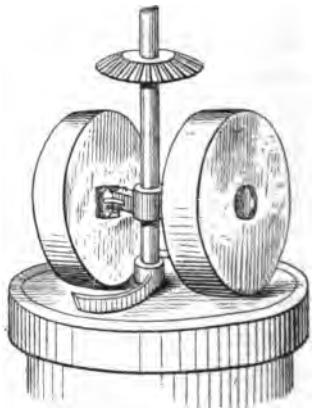


Fig. 169.

Les graines sont d'abord débarrassées des diverses impuretés avec lesquelles elles sont mélangées, tels que sable, débris organiques, etc..., par leur passage dans un cylindre en toile métallique légèrement incliné et tournant autour de son axe, puis sont concassées entre deux cylindres, tournant en sens contraire l'un de l'autre avec des vitesses inégales. Dans certains cas, on se dispense de l'emploi des concasseurs et la graine est envoyée direc-

tement au moulin. Ce moulin se compose d'une meule gisante en granit reposant dans un bâti en fonte dont les bords sont relevés et sur laquelle tournent deux meules verticales également en granit d'environ deux mètres de diamètre. Deux racloirs ramènent sans cesse la graine sous les meules.

Le broyage terminé, la graine écrasée tombe par un orifice, fermé par une vanne, dans des wagonnets qui la transportent dans le voisinage des presses.

On l'introduit alors dans des sacs en laine disposés à l'intérieur de sacs en crin ou *étrindelles* et on la soumet à l'action de presses hydrauliques. Les tourteaux résultant de cette première pression sont broyés de nouveau et la pulpe obtenue est étendue, par petites portions, sur des plaques circulaires en fonte chauffées à feu nu ou plus généralement à la vapeur. La durée du chauffage est de deux à trois minutes ; la graine atteint la température de 60 à 70° et on l'introduit aussitôt dans des sacs pour la soumettre de nouveau à l'action des presses. On répète deux fois cette dernière opération.

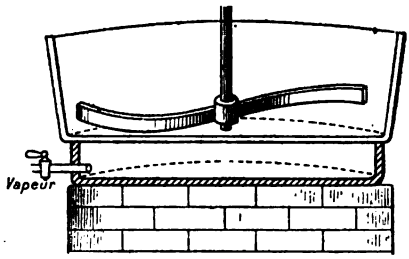


Fig. 170.

La dernière ou troisième pression une fois terminée, on retourne les sacs pour en extraire les tourteaux qu'on ébarbe sur les bords à l'aide d'un couteau spécial de façon à leur donner une forme et des dimensions identiques. Ces tourteaux, suivant l'espèce de graine dont ils proviennent, sont employés pour la nourriture du bétail ou comme engrais.

Huiles d'arachide, de sésame, d'œillette... — Ces huiles, lorsqu'elles ont été obtenues par pression à froid, sont comestibles. Celles obtenues par pression à chaud sont utilisées pour la fabrication des savons et le graissage des machines.

Huile de coton. — Cette huile, à l'état brut, est de couleur brun foncé ; on la décolore en la faisant chauffer à 70-80° et y

ajoutant une certaine quantité de lessive de soude caustique concentrée. Une partie de l'huile s'unit à l'alcali pour former un savon qui entraîne avec lui la matière colorante. L'huile décantée est jaune pâle, elle est comestible et fréquemment employée pour falsifier les huiles d'olives.

Huiles de colza, de cameline, de chènevis, de navette... — Ces huiles sont employées pour l'éclairage après leur épuration à l'acide sulfurique, qui a pour but de détruire toutes les matières étrangères qu'elles tiennent en suspension et qui, en obstruant les mèches, entraveraient leur combustion dans les lampes.

L'huile est introduite dans un bassin en bois doublé de plomb, muni d'un agitateur en bois; on y ajoute 1 1/2 à 2 p. 100 d'acide sulfurique à 66° B. et on brasse vivement. L'huile devient verte,

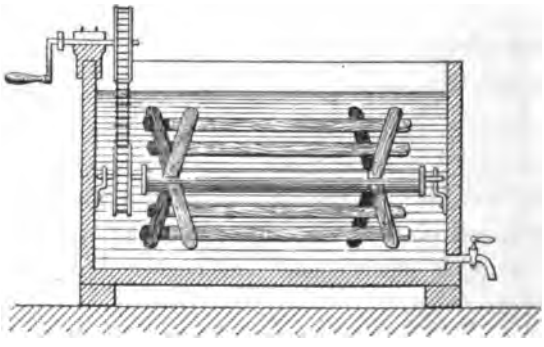


Fig. 171.

puis noire. On laisse poser, on soutire l'acide noir réuni à la partie inférieure, on soumet l'huile à un lavage à l'eau bouillante ou à la vapeur et finalement on la filtre, après son complet refroidissement, à travers de la sciure de bois ou un sac de feutre.

Huile de lin. — Elle est employée en peinture, pour la fabrication des vernis gras, de l'encre d'imprimerie, de certaines étoffes imperméables..., par la propriété qu'elle possède de se dessécher à l'air en laissant une masse visqueuse et transparente.

On augmente ses propriétés siccatives en la chauffant vers 250° avec 7 à 8 p. 100 de litharge, 10 p. 100 de bioxyde de manga-

nèse ou 1/2 p. 100 de borate de manganèse. L'huile ainsi obtenue ou *huile cuite* est brune, épaisse et très siccative.

D'après M. Livache, on pourrait éviter les odeurs et les dangers de la cuisson des huiles de lin en les faisant circuler à froid, au contact de l'air, sur du plomb précipité, puis projetant dans l'huile ainsi traitée du sulfate de manganèse en poudre qui en précipite le plomb dissous. Les huiles rendues siccatives par ce procédé sont moins colorées et plus fluides que les huiles de lin cuites ordinaires.

Huiles de poisson. — Les huiles de poisson s'extraient, tantôt du corps entier de l'animal, tantôt de la graisse qui entoure les intestins, tantôt enfin des foies (huile de foie de morue).

Les matières sont mises dans des tonneaux ouverts, avec de l'eau bouillante ; on agite le tout, puis on laisse poser ; le poisson entre en décomposition et se transforme en une pâte semi-fluide, d'odeur repoussante, au-dessus de laquelle on recueille l'huile qui surnage.

Ces huiles sont employées dans la fabrication des cuirs.

Huiles dites *d'extraction.* — On désigne sous ce nom toutes les huiles extraites, au moyen du sulfure de carbone, des chiffons ayant servi au nettoyage des machines, des cambouis provenant du graissage des wagons, des sciures de bois ayant servi à filtrer des huiles, des laines brutes ou laines en suint, des tourteaux de graines oléagineuses, etc...

Quelquefois, au lieu de sulfure de carbone, on fait usage de benzine ou d'essences légères de pétrole.

Les matières à traiter sont introduites dans un cylindre ou appareil d'extraction en tôle muni d'un double fond percé de trous. Le sulfure de carbone, refoulé par une pompe, traverse la masse de bas en haut, dissout l'huile, puis se rend, par un tube, dans un appareil distillatoire. Lorsque quelques gouttes de liquide prélevées, au moyen d'un robinet, à la partie supérieure de l'appareil d'extraction ne laissent plus, après leur évaporation sur une feuille de papier, de trace huileuse, on fait écouler le sulfure de carbone dont l'appareil est rempli par d'un robinet placé à sa partie infé-

rieure. On met l'appareil en communication avec le serpentin de l'alambic et on y envoie un courant de vapeur d'eau qui entraîne avec elle le sulfure de carbone dont toute la masse est imprégnée et qui se condense dans le serpentin.

Quant au sulfure de carbone chargé d'huile, on le distille, l'huile

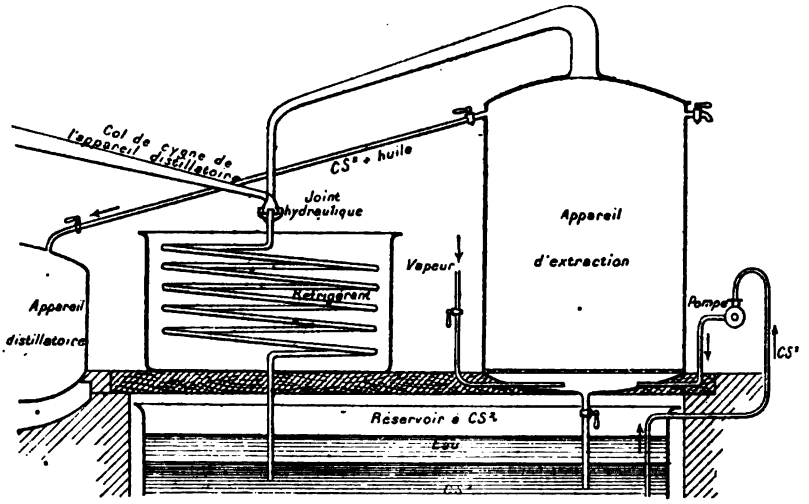


Fig. 172.

reste comme résidu dans l'alambic et on la débarrasse des dernières portions de sulfure qu'elle retient, par un courant de vapeur.

Le sulfure de carbone régénéré est conservé dans un bassin sous une couche d'eau et peut ainsi servir indéfiniment.

Les huiles d'extraction ainsi obtenues sont noires, fortement acides et ne sont utilisées que pour la fabrication des savons communs, mais lorsqu'on applique ce procédé au traitement des tourteaux ou des graines oléagineuses, on obtient des huiles aussi pures que celles fournies par le moyen des presses.

Beurres.

Beurre ou *huile de coco*. — L'huile de coco s'obtient, dans les pays de production, en faisant bouillir avec de l'eau l'amande broyée du coco ou *copra*. L'huile se sépare et remonte à la surface. On l'obtient également par expression sous des presses en bois.

L'huile de coco est blanche et est employée pour la fabrication des bougies et surtout des savons.

Les savons à l'huile de coco ont, en effet, la propriété d'absorber des quantités d'eau considérables tout en conservant une certaine fermeté.

Beurre ou *huile de palme.* — On prépare cette huile en faisant bouillir avec de l'eau les fruits de divers palmiers, tels que l'*avoira élaïs.* L'huile obtenue est jaune rougeâtre, on peut la décolorer en la faisant fondre et l'agitant avec environ 1 p. 100 d'une solution de bichromate de potassium additionnée d'acide sulfurique. On s'en sert pour la fabrication des savons et des bougies.

Beurre de vache. — Le beurre est obtenu par le battage, dans un appareil appelé *baratte*, de la crème qui, dans le lait, remonte à la surface lorsqu'on l'abandonne au repos. Par le battage les globules gras qui constituent la crème se réunissent, abandonnant la caséine et le sérum avec lesquels ils étaient mélangés et forment une masse homogène, onctueuse, de nuance jaunâtre qui est le beurre. Le beurre est ensuite lavé à l'eau. Pour le conserver et prévenir son altération, on l'additionne d'une certaine quantité de sel marin ou on le fait fondre afin de le débarrasser de toutes les impuretés et des bulles d'air qu'il renferme.

Le *beurre artificiel* ou *margarine* est obtenu en soumettant de la graisse de bœuf à l'action de presses à une température de 27°. La partie solide qui reste sous la presse est utilisée pour la fabrication des bougies. Quant à l'huile exprimée ou *oléo-margarine*, elle est soumise au battage dans une baratte avec du lait aigri, puis additionnée d'un peu de bicarbonate de sodium et de rocou qui lui communique la couleur du beurre naturel dont, après son refroidissement, elle acquiert la consistance et l'aspect.

Suifs et graisses.

Le suif est le produit de la fusion de la matière grasse des bœufs, vaches, moutons, etc..., renfermée dans les cellules du tissu

adipeux; la graisse est surtout abondante dans les replis du péritoine et autour des reins et de l'estomac.

Fonte aux cretons. — Le suif, découpé en morceaux, est introduit dans des chaudières ou *caqués* chauffées à feu nu. Par l'action de la chaleur les membranes se raccornissent et le suif fondu remonte à la surface. A l'aide de poches, on le coule, à travers un tamis, dans des moules cylindro-coniques ou *tinnes*, où il se fige. Le résidu est soumis à chaud à l'action des presses et utilisé sous le nom de *pains de cretons* pour la nourriture des chiens ou comme engrais. Ce procédé a l'inconvénient de répandre une odeur infecte.

Fonte à l'acide. — Le suif, mélangé à 20 p. 100 de son poids d'eau additionnée de 1/20 d'acide sulfurique, est porté à l'ébullition dans une chaudière en cuivre. Les membranes se trouvent en partie dissoutes, le suif remonte à la surface et est coulé dans des tinnes où il se solidifie.

Fonte à la soude. — Le suif est additionné de son poids d'une solution au centième de soude caustique. On porte le tout à l'ébullition, les membranes, sous l'influence de l'alcali, se dissolvent, et le suif fondu est coulé dans des moules.

ALCOOLS TÉTRATOMIQUES

ÉRYTHRITE. $C^4H^6(OH)^4$

Cristaux volumineux, de saveur faiblement sucrée, solubles dans l'eau et l'alcool, fusibles à 120°, décomposables vers 300°.

Sa solution n'agit pas sur la lumière polarisée et ne réduit pas le tartrate cupro-potassique. Sous l'influence des schizophytes du foin, elle fermente et fournit surtout de l'acide butyrique normal. Les agents oxydants la transforment en acides oxalique, formique et carbonique.

On l'extrait des lichens (*Rocella montagnei*) qu'on fait macérer avec du lait de chaux, on filtre et on précipite la liqueur par de l'acide chlorhydrique; l'erythrine ou erythrite diorsellique

se dépose, on la recueille, on la lave à l'eau, puis on la traite, sous pression à 150°, par de la chaux éteinte. On filtre, on précipite l'excès de chaux par un courant d'acide carbonique ; de l'orcine, résultant de la décomposition de l'acide orsellique, se dépose et la liqueur, par concentration, fournit des cristaux d'érythrite qu'on purifie par un lavage à l'éther.

ALCOOLS HEXATOMIQUES

MANNITE. $C^6H^8(OH)^6$

Cristaux fusibles vers 166°, bouillant vers 200° en se colorant et se transformant en mannitane.

Elle est soluble dans l'eau (15, 6 p. 100 à + 18°), l'alcool bouillant, insoluble dans l'éther. Elle est faiblement lévogyre. Sous l'influence de divers schizomycètes, elle fermente avec production d'alcools éthylique, butylique et d'acides lactique, caproïque, butyrique, acétique, succinique. Elle n'agit pas sur la liqueur cupropotassique. Le permanganate de potassium en solution alcaline la transforme en acides formique, oxalique, tartrique. Par oxydation, sous l'influence du noir de platine, elle donne de l'*acide mannitique* $C^6H^{12}O^7$ incristallisable, soluble dans l'eau et l'alcool.

L'acide nitrique ordinaire bouillant la transforme en acides saccharique et oxalique. Elle forme avec les terres alcalines des combinaisons solubles dans l'eau.

Elle prend naissance par hydrogénation du sucre interverti, du glucose et du lévulose.

Elle se rencontre dans un grand nombre de végétaux.

On l'extrait de la manne, qu'on dissout dans la moitié de son poids d'eau, on ajoute du blanc d'œuf et on fait bouillir. On filtre et, par refroidissement, le tout se prend en masse. On la purifie par des lavages à l'eau froide et des cristallisations dans l'eau bouillante.

ÉTHERS DE LA MANNITE

On les obtient en chauffant en vase clos avec de la mannite les acides organiques à 200-250° ou les acides minéraux à 100°.

Par saponification, ces éthers donnent un anhydride de la mannite, la mannitane $C^6H^8O(OH)^4$.

DULCITE. $C^6H^8(OH)^6$

Cristaux solubles dans l'eau (4 p. 100 à + 20°), très peu solubles dans l'alcool.

Elle est sans action sur la lumière polarisée. La dulcite naturelle fond à 189°,5, la dulcite artificielle à 187°. Les acides chlorhydrique et sulfurique étendus sont sans action sur elle ; l'acide azotique ordinaire la transforme en acides mucique et oxalique. Elle forme avec les alcalis et les terres alcalines des combinaisons cristallisables. Ses combinaisons avec le plomb et le cuivre sont insolubles.

Elle prend naissance par hydrogénation du lactose au moyen de l'almalgame de sodium.

On l'extrait du *melampyrum nemorosum*. On fait une décoction de la plante qu'on précipite par du lait de chaux, on filtre, on acidifie la liqueur par de l'acide chlorhydrique et on évapore jusqu'à cristallisation.

GLUCOSES. $C^6H^{12}O^6$

Tous les glucoses sont extraits des produits naturels et aucun n'a pu être obtenu synthétiquement. Ils sont à fonction mixte, tout à la fois alcool pentatomique et aldéhyde

$$CHO - (CH.OH)^4 - CH^2.OH$$

Les principaux sont :

Le *glucose ordinaire* ou *dextrogyre ;*

Le *levulose* ou *glucose lévogyre ;*

Le *galactose ;*

L'*eucalyne ;*

La *sorbine*.

GLUCOSE ORDINAIRE. $C^6H^{12}O^6$

(Dextrose, sucre de raisin ou sucre de fruits.)

Etat naturel. — Le glucose se rencontre dans un grand nombre de fruits, souvent associé au lévulose.

Propriétés. — Grains opaques, blancs, renfermant une molécule d'eau, anhydres à 60°; solubles dans l'eau en toutes proportions, assez solubles dans l'alcool. Pouvoir rotatoire $\alpha_D + 52°,2$ pour le glucose anhydre et $+ 48°$ pour le glucose hydraté.

A 170° il se transforme en glucosane, puis en caramel. L'ozone l'attaque difficilement; en présence des alcalis, il se forme des acides formique et acétique. Oxydé par l'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse ou par l'acide chromique, il donne de l'aldéhyde et de l'acroléine. L'amalgame de sodium le convertit en mannite. L'acide sulfurique concentré le transforme en dextrine. Les acides étendus, à l'ébullition, l'attaquent assez rapidement et il se forme des matières brunes ulmiques. Les alcalis, même à froid, le convertissent en acides glucique et mélassique. Il réduit le tartrate cupropotassique, le nitrate d'argent ammoniacal, le chlorure mercurique, le chlorure d'or, le sulfate ferrique. Sous l'influence de la levure de bière, il subit directement la fermentation alcoolique.

Il forme avec les alcalis, les terres alcalines, les oxydes de plomb et de cuivre des combinaisons généralement peu stables ; il s'unit directement, par simple addition, avec les chlorure et bromure de sodium pour former des combinaisons cristallisables.

Les acides, suivant les conditions de l'expérience, le transforment en éthers ou produits de déshydratation.

Modes de formation. — Le glucose prend naissance par l'action, à l'ébullition, des acides étendus sur la cellulose, l'amidon, la dextrine, le sucre.

Par l'action de la diastase sur l'amidon.

Par la décomposition, au moyen de certains ferments ou des acides étendus, des glucosides naturels.

Fabrication. — On l'obtient dans l'industrie par saccharification de la fécule au moyen d'eau acidulée d'acide sulfurique.

Dans une grande cuve en bois, d'une contenance de 160 à 170 hectolitres, on introduit 150 hectolitres d'eau et 140 kilogrammes

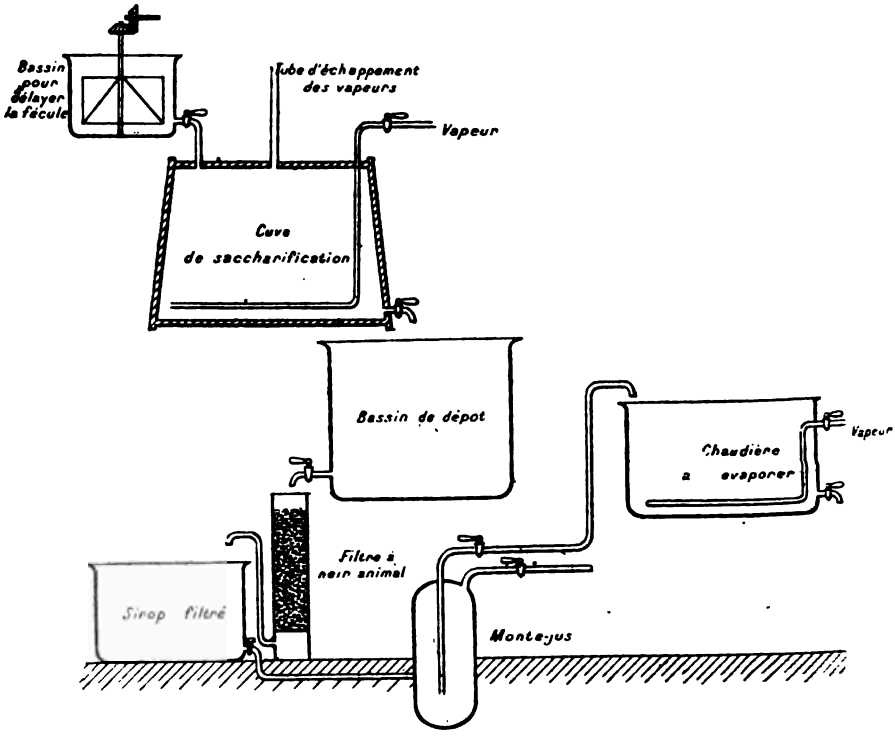


Fig. 173

d'acide sulfurique qu'on porte à l'ébullition à l'aide d'un serpentin de vapeur percé de trous. Par un tube, muni d'un robinet, on y introduit peu à peu, dans l'espace de sept à huit heures, 10,000 kilogrammes de fécule verte préalablement délayée dans l'eau. La cuve est fermée par un couvercle et la vapeur, entraînant avec elle divers principes odorants, se rend, par un tube, dans une cheminée.

L'opération est terminée lorsque la liqueur ne donne plus de coloration bleue avec l'iode; on cesse de chauffer, on sature le liquide par de la craie qu'on ajoute peu à peu afin d'éviter qu'une

trop vive effervescence ne fasse déborder la chaudière, puis on fait écouler le tout dans un bassin inférieur où, par le repos, le sulfate de calcium se dépose.

Le liquide clair surnageant, après avoir traversé un filtre à noir animal, est reçu dans un bassin, d'où un monte-jus l'envoie dans des chaudières d'évaporation.

Le *sirop de glucose* est obtenu en poussant l'évaporation jusqu'à 27° B. bouillant, ce qui correspond à 33° B. froid. Par le repos, du sulfate de calcium se dépose et le sirop clair décanté est embarillé tel quel ou après filtration sur du noir animal.

Le *glucose en masse* est préparé en continuant l'évaporation jusqu'à 34° B. chaud et coulant le liquide épais dans des moules en bois où il se solidifie. Au sortir des moules, on l'emballe dans une enveloppe en toile grossière.

Le *glucose granulé* s'obtient en versant le sirop évaporé jusqu'à 30° B. chaud dans des tonneaux munis d'un double fond percé de trous. Au bout d'une dizaine de jours, le glucose commence à cristalliser; lorsque les cristaux ont envahi environ les deux tiers de la masse, on soutire la partie restée liquide, puis on soumet les cristaux, convenablement égouttés, à la dessiccation dans une étuve chauffée à 25 ou 30°.

Applications. — Le glucose est employé dans la fabrication de la bière, des piquettes, des sirops, des confitures, etc...

LÉVULOSE. $C^6H^{12}O^6$

Aiguilles déliquescentes, très solubles dans l'eau et l'alcool faible. Pouvoir rotatoire $[a]\,j = -106°$ à $+15°$.

Le lévulose possède des propriétés semblables à celles du glucose ordinaire.

On le rencontre en mélange avec le glucose dans le miel et la plupart des fruits sucrés acides. Par ébullition d'une solution légèrement acidulée de sucre de canne on obtient un mélange, poids égaux, de glucose et de lévulose.

GALACTOSE. $C^6H^{12}O^6$

Cristaux fusibles à 142-144°, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans l'alcool et l'éther. Pouvoir rotatoire $[a] = + 83°33'$.

On l'obtient, en même temps que du glucose, par ébullition de la lactose ou sucre de lait avec de l'acide sulfurique étendu de 15 à 20 fois son poids d'eau.

EUCALYNE. $C^6H^{12}O^6$

Masse sirupeuse faiblement sucrée, dextrogyre.

L'eucalyne se forme dans la fermentation du mélitose, extrait de la manne d'Australie.

SORBINE. $C^6H^{12}O^6$

Cristaux solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

On la rencontre dans les baies de sorbier fermentées.

GLUCOSIDES

Les glucosides sont très répandus dans le règne végétal, ils sont formés par l'union d'une ou plusieurs molécules de glucose avec un ou plusieurs composés à fonction chimique variable.

Ils sont solubles dans l'eau et l'alcool, décomposables par la chaleur. Sous l'influence des acides et alcalis étendus ou de certains ferments, ils se dédoublent en glucose ou un de ses isomères et en un composé à fonction chimique variable (alcool, aldéhyde, acide, etc.).

DISACCHARIDES OU SACCHAROSES

Les saccharoses peuvent être considérés comme formés par l'union de deux molécules de glucose avec élimination d'une molécule d'eau.

$$2C^6H^{12}O^6 = C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$$

Ils ont une saveur sucrée.

Sous l'influence des acides, ils se dédoublent en deux glucoses identiques ou différents. Le maltose donne ainsi deux molécules de dextrose, tandis que le saccharose fournit une molécule de glucose et une molécule de lévulose.

Par oxydation, ils peuvent donner des acides saccharique, mucique, tartrique, racémique, oxalique, carbonique.

Ils se combinent avec les acides organiques pour former des dérivés éthérés.

Ils forment avec les bases des combinaisons peu stables.

Sous l'influence de la levure de bière, ils éprouvent la fermentation alcoolique, mais seulement après leur transformation en glucoses sous l'influence d'une diastase sécrétée par le ferment lui-même.

SACCHAROSE. $C^{12}H^{22}O^{11}$
(*Sucre de cannes.*)

Etat naturel. — Le saccharose se rencontre dans un très grand nombre de végétaux, particulièrement dans les tiges de la canne à sucre, du maïs, du sorgho, dans les racines de betteraves, dans la sève des palmiers, de l'érable à sucre, etc.

Propriétés. — Cristaux anhydres, solubles à froid dans la moitié de leur poids d'eau, insolubles dans l'alcool et l'éther anhydres. Le saccharose est dextrogyre, $[a]j = +73°8$; son pouvoir rotatoire ne varie ni avec la température ni avec la dilution de la dissolution. Il fond à 160° en un liquide clair qui, par le refroidissement, se prend en une masse amorphe, le *sucre d'orge*, capable,

avec le temps, de cristalliser en devenant opaque. Maintenu longtemps à 160°, il se transforme en un mélange de glucose et de lévulosane.

$$C^{12}H^{22}O^{11} = C^6H^{12}O^6 + C^6H^{10}O^5$$

A une température plus élevée, il fournit des produits caramé-liques.

Par hydrogénation, il donne de la mannite.

Par oxydation, il se transforme en produits identiques à ceux que fournissent le glucose et le lévulose.

L'acide nitrique le transforme en acides saccharique et oxalique; le permanganate de potassium, en solution acide, en eau et acide carbonique.

Il réduit à chaud les sels d'argent et de mercure ainsi que la liqueur cupro-potassique, lorsque celle-ci renferme un excès d'alcali.

Chauffé avec les alcalis, il ne brunit pas, ce qui le distingue du glucose.

Il s'unit aux alcalis, aux terres alcalines et à divers hydrates métalliques pour former des sucrates et donne, avec divers sels et particulièrement les chlorures alcalins, des combinaisons cristallisables.

Les acides minéraux étendus le transforment, lentement à froid, rapidement à chaud, en sucre interverti, mélange de glucose et de lévulose.

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^6H^{12}O^6$$

Par l'action prolongée des acides minéraux étendus, il donne des produits noirs ulmiques.

Chauffé à 120° avec des acides organiques, il fournit des éthers, peut-être identiques à ceux du glucose. Il peut subir diverses fermentations sous l'influence de ferments variés, mais ces fermentations sont toujours précédées de sa transformation en sucre sous l'influence de diastases sécrétées par les fer-

Fabrication du sucre de betteraves.

La betterave, cultivée en vue de la fabrication du sucre, est la betterave blanche de Silésie à collet rose.

Dès que les betteraves ont atteint leur maturité, c'est-à-dire vers la fin de septembre, on procède à leur arrachage. A l'aide d'un couteau, on supprime la tête qui porte les feuilles, puis on les amène à l'usine où, pour les conserver tout l'hiver, on les met dans des silos, de 1 mètre environ de profondeur, sur 1^{m},50 à 2 mètres de largeur, creusés dans le sol. Ces silos sont recouverts de terre et de paille pour mettre les betteraves à l'abri de la gelée.

Extraction du jus. — Cette première opération s'effectue en général dans de petites usines ou *râperies*, situées au centre même de la culture, dans un rayon de 8 à 10 kilomètres de l'usine centrale à laquelle elles sont reliées par une canalisation souterraine pour le transport du jus.

Lavage des betteraves. — Les betteraves sont jetées dans une fosse creusée dans le sol où une chaîne à godets les prend pour les

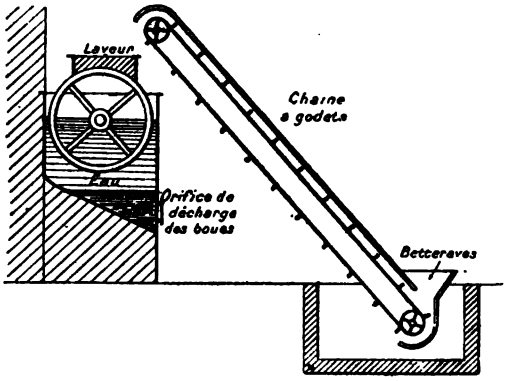


Fig. 174.

déverser dans un cylindre à claire-voie un peu incliné, plongeant à moitié dans une bâche pleine d'eau et animé d'un mouvement de rotation de 10 à 15 tours à la minute.

Les betteraves, chargées dans le laveur par le bout le plus haut, en sortent à l'autre extrémité où elles sont saisies par une grille en hélice qui les rejette sur un plan incliné qui les conduit à l'épierreur. Dans ce dernier appareil les pierres qui sont les plus lourdes restent à la partie inférieure, tandis que les betteraves sont saisies par les branches fixées perpendiculairement sur l'axe et sont rejetées sur une grille inclinée qui les amène à la râpe.

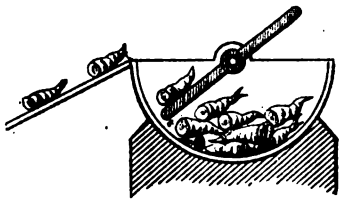


Fig. 175.

Extraction du jus par râpage et expression. — *Râpe à sabots.* — Cette râpe se compose d'un cylindre d'environ $0^m,60$ de diamètre, pouvant tourner autour de son axe avec une vitesse de 1,000 à

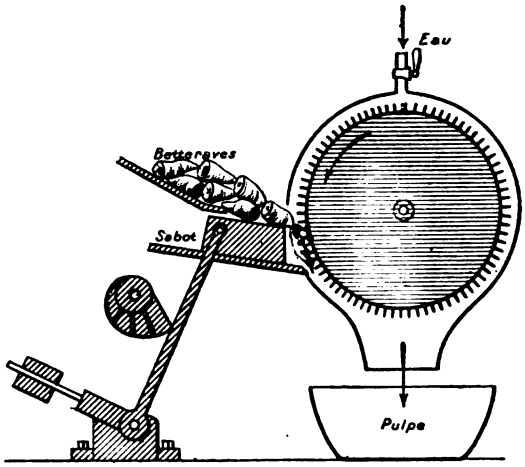


Fig. 176.

1,200 tours à la minute et armé, sur tout son pourtour, dans le sens de sa longueur, de lames de scies maintenues par des liteaux en bois. Elle est entourée d'une enveloppe en tôle par la partie supérieure de laquelle on fait arriver un filet d'eau continu qui facilite le râpage.

Les betteraves, au sortir de l'épierreur, sont amenées par un plan incliné jusqu'à la râpe contre les dents de laquelle elles sont pres-

sées par deux sabots en bois animés d'un mouvement alternatif de va-et-vient.

La betterave, réduite en pulpe, tombe dans un bassin d'où elle est reprise pour être soumise à l'action des presses.

Ces râpes sont aujourd'hui à peu près complètement abandonnées.

Râpe Champonnois. — Elle se compose d'un tambour fixe sur lequel sont implantées des lames de scie dentées des deux côtés et maintenues par des liteaux en bois de 12 millimètres d'épaisseur, laissant entre eux un espace libre de 1 millimètre. Suivant l'axe du tambour se trouve un arbre horizontal muni d'une double palette en fonte, tournant avec une vitesse de 800 à 1000 tours à la minute. Les betteraves, au sortir de l'épierreur, sont amenées par un large conduit coudé en fonte à l'intérieur de la râpe où, frottées énergiquement contre la denture interne, elles sont réduites en pulpe qui, passant par les espaces libres que laissent entre elles les lames de scie, vient se rendre dans un bassin disposé au-dessous de l'appareil. Un filet d'eau facilite l'écoulement de la pulpe et une enveloppe en tôle l'empêche d'être projetée en dehors.

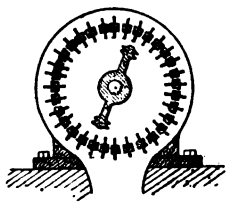


Fig. 177.

Toutes les douze heures on change le sens de rotation de la râpe.

Presses hydrauliques. — L'emploi de presses hydrauliques pour la séparation du jus de la pulpe est aujourd'hui complètement abandonné. Autrefois ce procédé était le seul usité. La pulpe, recueillie sous la râpe, était introduite dans des sacs de laine et soumise, entre des claies métalliques en fer, d'abord à l'action de presses à vis, puis à l'action plus énergique de presses hydrauliques. Le jus allait se rendre dans un bassin, et la pulpe, extraite des sacs, était mise de côté et utilisée pour la nourriture des bestiaux. Cette pulpe renfermait encore une notable proportion de sucre et l'usure rapide des sacs rendait ce procédé dispendieux.

Presse Champonnois et Lachaume. — Cette presse se compose de deux cylindres à claire-voie inclinés à 45° et tournant à frotte-

ment doux l'un contre l'autre, en sens inverse, avec une vitesse de huit tours à la minute. Les deux tiers inférieurs de ces cylindres plongent dans une caisse en fonte dont les bords, recouverts de caoutchouc, forment avec eux un joint hermétique.

La surface de chacun des cylindres est formée d'une série de fils de bronze à section triangulaire de 3 millimètres de côté, laissant entre eux un espace libre de deux dixièmes de millimètre.

La pulpe, refoulée dans la caisse, à l'aide d'une pompe, sous une

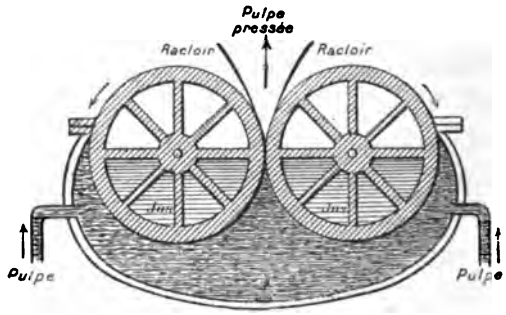


Fig. 178.

pression de 5 atmosphères, abandonne son jus qui, passant à travers les interstices des fils de cuivre, pénètre dans les cylindres et s'écoule par deux orifices placés à leur partie inférieure, tandis que la pulpe, fortement pressée contre leur surface, est laminée et rejetée au dehors.

Presse continue. — La pulpe est amenée par une trémie sur un drap de laine sans fin qui l'entraîne entre une série de rouleaux presseurs dont la surface est recouverte d'une lame de caoutchouc de 2 centimètres d'épaisseur.

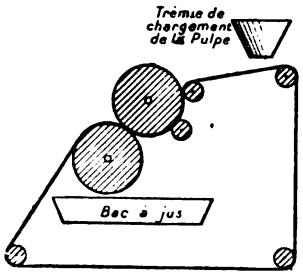


Fig. 179.

Le jus passe à travers le drap et s'écoule dans un bac placé au-dessous, tandis que la pulpe, rejetée au dehors, tombe dans un appareil déchireur. De là elle se rend à une deuxième presse, semblable à la première, où, avant de passer sous les rouleaux, elle est arrosée d'eau.

Le jus obtenu dans cette seconde pression, renfermant peu de sucre, est en général utilisé pour alimenter la râpe en place d'eau pure.

Extraction du jus par difusion. — Ce procédé, qui tend à se substituer universellement au procédé par expression, consiste à soumettre la betterave, réduite en lames minces ou *cossettes* au moyen d'un coupe-racines, à l'action de jus de moins en moins sucrés jusqu'à ce que ces cossettes soient complètement épuisées de tous leurs principes solubles. Mais ce n'est pas là un simple phénomène de lexivation ; il s'établit en effet, entre l'eau et le jus que les cellules renferment, deux courants, d'endosmose et d'exosmose, en vertu desquels les substances *cristalloïdes*, telles que le sucre et les sels, passent en dissolution dans l'eau, tandis que les substances *colloïdes* telles que les matières albuminoïdes restent renfermées dans les cellules des cossettes. C'est ce qui explique la pureté plus grande des jus de diffusion et la valeur plus grande aussi du résidu épuisé, au point de vue de son emploi pour la nourriture des bestiaux.

Coupe-racines. — Cet appareil se compose d'un disque en fonte sur lequel sont pratiquées huit ouvertures destinées à recevoir des couteaux. Ceux-ci sont en acier et le fil de la lame, qui dépasse de 2 millimètres le dessus du plateau, est formé de dents rectangulaires ou triangulaires d'environ 6 à 7 millimètres.

Ce plateau est animé d'un mouvement de rotation de 100 à 120 tours à la minute. Il est recouvert d'un deuxième plateau fixe en fonte distant de 4 centimètres et muni de trois ouvertures : à l'une est adapté un vaste entonnoir pouvant contenir 1,000 à 1,200 kilogrammes de betteraves qui y sont amenées par une chaîne à godets ; la deuxième ouverture, fermée par un couvercle mobile, sert à changer les couteaux qu'on peut amener successivement devant elle en faisant tourner lentement le disque inférieur ; enfin, sur la troisième ouverture, est fixée une plaque métallique en acier que l'on maintient fixe à 5 millimètres de la surface du disque tournant dans le but de retenir les morceaux de betteraves qui, réduits à une épaisseur de 4 centimètres, suivraient le mouvement de rotation du disque et sur lesquels les couteaux n'auraient plus d'action.

On peut avec cet appareil débiter par minute 300 kilogrammes de betteraves qui se trouvent ainsi réduites en lamelles ou cossettes de 1,5 à 2 millimètres d'épaisseur sur 6 à 7 millimètres de largeur. Ces cossettes tombent dans une nochère inclinée qui, par un mouvement de rotation, peut venir se placer successivement au-dessus de l'orifice de chargement de chacun des diffuseurs.

Diffuseurs. — Un diffuseur se compose d'un cylindre en tôle de 20 à 30 hectolitres de capacité, muni, à sa partie supérieure, d'un orifice pour le chargement des cossettes et d'un tube portant une soupape permettan d'interrompre sa communication avec le diffuseur voisin. Deux tubulures sont branchées sur cette conduite, communiquant, l'une avec la canalisation générale des jus, l'autre avec la canalisation d'eau. A la base du diffuseur est une porte de vidange des cossettes épuisées autour de laquelle, et à une petite distance de la paroi du fond, est fixée une plaque filtrante perforée destinée à supporter les cossettes et à donner passage au jus qui, par un tube coudé, peut se rendre dans le diffuseur suivant, après avoir traversé un réchauffeur tubulaire ou *calorisateur,* dans lequel, pendant sa circulation, le jus est maintenu à une température de 60 à 70°.

Un atelier de diffusion comporte en général dix diffuseurs munis chacun de leur calorisateur, pouvant communiquer les uns avec les autres et disposés suivant une circonférence autour d'un coupe-racines.

L'appareil étant en marche et le diffuseur III, par exemple, ne renfermant plus que des cossettes épuisées, on interrompt sa communication avec les deux diffuseurs voisins et, ouvrant sa porte de décharge, on en extrait la pulpe qu'il renferme. Par un maniement convenable des robinets, on fait alors arriver de l'eau pure dans le diffuseur II. Cette eau refoule le jus faible qu'il renferme dans le diffuseur I dont le jus déjà plus fort passe à son tour dans le diffuseur X et ainsi de suite jusqu'au diffuseur V, dont le jus est envoyé dans un bassin spécial ou bac jaugeur pour être ensuite distribué dans les chaudières de carbonatation.

L'opération dure dix à douze minutes ; pendant ce temps, le diffuseur IV a été rempli de cossettes fraîches ; on interrompt alors

l'écoulement du jus dans le bac jaugeur pour l'envoyer dans le diffuseur IV ; mais, au lieu de le faire arriver par sa partie supérieure, on le fait passer d'abord par son calorisateur qu'il traverse de haut en bas. Il pénètre ainsi dans le diffuseur par la partie inférieure. Un robinet, placé à la partie supérieure, permet à l'air de s'échapper et ce robinet est fermé dès que l'appareil est rempli.

On procède alors à la vidange du diffuseur II et au remplissage du diffuseur III et ainsi de suite.

Les cossettes épuisées tombent, au sortir des diffuseurs, sur un plancher perforé où elles s'égouttent, puis sont reprises par une chaîne à godets pour être distribuées dans des presses ayant pour but d'éliminer la majeure partie de l'eau dont elles sont imprégnées et faciliter leur conservation pour la nourriture des bestiaux.

Extraction du jus au moyen de turbines. — Les betteraves, réduites en pulpe, sont introduites dans des turbines. Lorsque la moitié environ du jus est éliminée, on fait arriver sur la pulpe de minces filets d'eau pour en opérer le lavage. Ce procédé a l'inconvénient de donner des jus faibles et une grande quantité de mousse.

Epuration du jus. — Le jus, obtenu par l'une ou l'autre des méthodes précédentes, s'altère rapidement. Il se colore en noir par suite d'une oxydation de ses matières colorables et, s'il est abandonné quelque temps à lui-même, le sucre qu'il renferme se transforme en glucose et ne tarde pas à éprouver la fermentation lactique.

Dans les râperies, pour éviter son altération, on l'additionne d'environ 1 p. 100 de lait de chaux avant de l'envoyer dans la canalisation qui l'amène à l'usine centrale où il est reçu dans de vastes bassins pour être ensuite, le plus rapidement possible, soumis aux divers traitements ayant pour but de le débarrasser des principes qui sont la cause de sa facile altération.

Défécation par double carbonatation. — Le jus, introduit dans une chaudière, est additionné de 1/10 de lait de chaux à

25° B. Au moyen d'un serpentin de vapeur, on porte le liquide à l'ébullition. Les acides organiques et la matière colorante sont précipités par la chaux, les matières azotées (albumine, caséine, etc...) sont coagulées ou décomposées avec dégagement d'ammoniaque en même temps que la chaux en excès s'unit au sucre pour former du sucrate de calcium soluble. On maintient l'ébullition quelque temps, puis, par le serpentin inférieur percé de trous, on envoie dans la liqueur, au moyen d'une pompe aspirante et foulante, un courant d'acide carbonique provenant d'un four à chaux et préalablement soumis à un lavage à l'eau. (Voir *Acide carbonique.*) Le sucrate de calcium est décomposé, il se forme du carbonate de calcium insoluble et le sucre est mis en liberté. On fait tomber la mousse, produite par le passage du gaz, par des additions de petites quantités de matière grasse ou, plus économiquement, en dirigeant, à l'aide de tubes percés de nombreux petits orifices, des jets de vapeur à la surface du liquide.

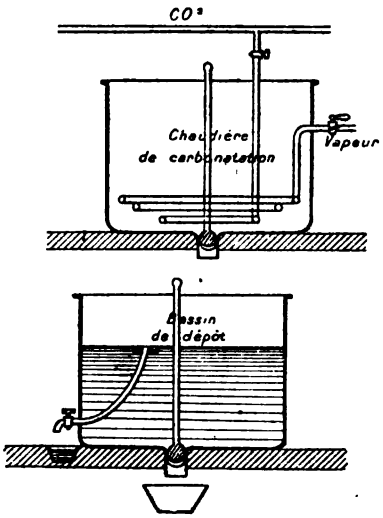


Fig. 180.

On continue le passage du gaz jusqu'à ce que le jus ne renferme plus que 2 à 3 millièmes de chaux.

Pour saisir le point convenable de saturation, on prélève 10 centimètres cubes du jus éclairci, et on y ajoute 20 ou 30 centimètres cubes d'une solution titrée de chlorure ferreux. Si la chaux est en excès, tout le fer du chlorure ferreux est précipité et une goutte du liquide, déposée sur une feuille de papier, ne donne pas de coloration avec une solution de prussiate rouge de potassium ; si, au contraire, la chaux est précipitée à 2 ou 3 millièmes près, une certaine quantité de fer restant dans la liqueur, on obtient une coloration bleue.

On soulève alors le tampon qui bouche l'orifice inférieur de la chaudière et on fait écouler le liquide trouble dans le bac de dé-

cantation placé au-dessous. Au bout de 10 à 15 minutes on décante le liquide clair au moyen d'un robinet auquel est adapté, à l'intérieur, un tube de caoutchouc muni d'un flotteur qui maintient l'extrémité du tube près du niveau du liquide, à mesure que ce niveau s'abaisse. Dès que le jus commence à passer trouble, on ferme le robinet, on soulève le tampon qui bouche l'orifice inférieur du bac et, par une gouttière, on envoie le dépôt boueux dans des filtres-presses. Le liquide filtré est réuni au jus décanté et le tourteau extrait de l'appareil, renfermant 30 p. 100 de carbonate de calcium, 20 p. 100 de matières organiques, 1 p. 100 de phosphates et d'azote, est utilisé comme engrais.

Deuxième carbonatation. — Le jus, au sortir des bassins de dépôt des chaudières de première carbonatation, est introduit dans un monte-jus et envoyé, par une pression de vapeur, dans les chaudières de deuxième carbonatation. Celles-ci sont identiques à celles de première carbonatation. Le jus est additionné de 1 à 2 p. 100 de lait de chaux à 25° B., on le porte à l'ébullition, puis on y fait passer un courant d'acide carbonique jusqu'à élimination complète de toute la chaux. On maintient l'ébullition quelques minutes pour chasser tout l'acide carbonique, puis on envoie le liquide trouble dans le bassin de dépôt. On décante le jus clair de la même manière que le jus de première carbonatation et le résidu est envoyé aux filtres-presses.

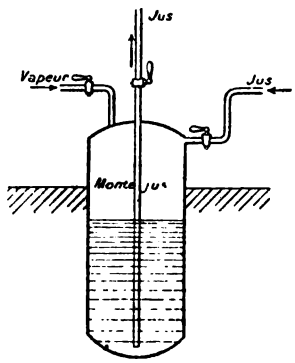


Fig. 181.

Filtration du jus. — Le jus est alors filtré sur du noir animal en grains. Au-dessus de chaque filtre sont trois robinets, l'un pour les sirops, le second pour les jus, le troisième pour l'eau. Lorsque les filtres viennent d'être remplis de noir neuf ou revivifié, on y fait d'abord passer des sirops pendant huit heures, puis les jus pendant douze heures, et enfin de l'eau chaude que l'on réunit aux jus filtrés jusqu'à ce qu'elle ne pèse plus qu'un demi-degré Baumé.

On vide alors le filtre par le trou d'homme inférieur et le noir épuisé est envoyé à l'atelier de révivification.

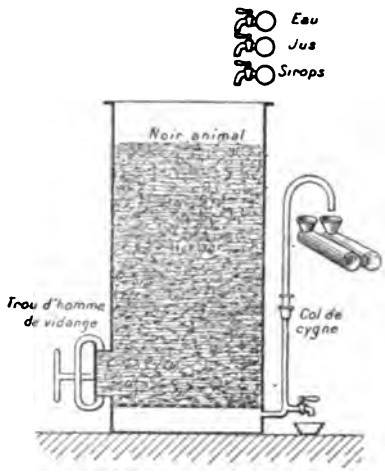


Fig. 182.

Révivification du noir.—Le noir est d'abord introduit dans des cuves en ciment où on le traite par de l'acide chlorhydrique très étendu à 2 ou 3° B., pour le débarrasser de la couche de carbonate de calcium qui le recouvre, puis on le lave à grande eau dans un bassin en tôle demi-cylindrique. Dans ce bassin est disposée une vis d'Archimède qui déverse le noir dans un deuxième bassin, d'où une chaîne à godets le remonte dans une cuvette en fonte située au-dessus du four de calcination. A l'intérieur du four sont deux séries de tubes en fonte venant déboucher sur le fond de la cuvette et munis, à leur partie inférieure qui sort du four, de deux registres. Le noir, après s'être desséché dans la cuvette, passe dans les tubes de fonte où il est porté au rouge; en ouvrant le registre supérieur, on le fait tomber dans l'espace libre compris entre les deux registres où il se refroidit et d'où on l'extrait en ouvrant le registre inférieur. Toutes les demi-heures on répète la même manœuvre. Le noir n'a plus ensuite, avant d'être employé, qu'à être bluté pour en séparer toutes les parties pulvérulentes.

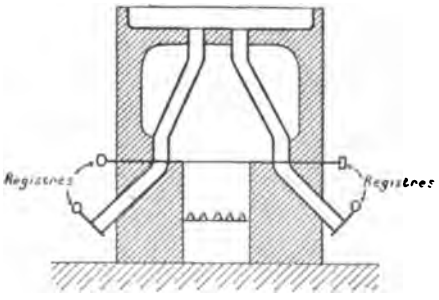


Fig. 183.

Filtration mécanique des jus. — Aujourd'hui, la plupart des fabriques de sucre ont abandonné l'emploi des filtres à noir, au moins pour l'épuration du jus, et les ont remplacés par des filtres.

dits *filtres mécaniques*, analogues aux filtres-presses ou plutôt ayant une grande analogie de forme avec les appareils nommés osmogènes. Dans ces filtres on se contente de faire passer les jus à travers des tissus à mailles serrées auxquels ils abandonnent toutes les impuretés qu'ils tiennent en suspension. Après cette épuration, les jus et les sirops donnent un rendement en sucre plus élevé que par l'emploi du noir animal.

Evaporation des jus. — Les jus, s'altérant au contact de l'air et d'autant plus rapidement que la température est plus élevée, leur évaporation s'effectue toujours sous pression réduite, dans un appareil appelé *triple-effet*.

Cet appareil se compose de trois chaudières en fonte entourées de

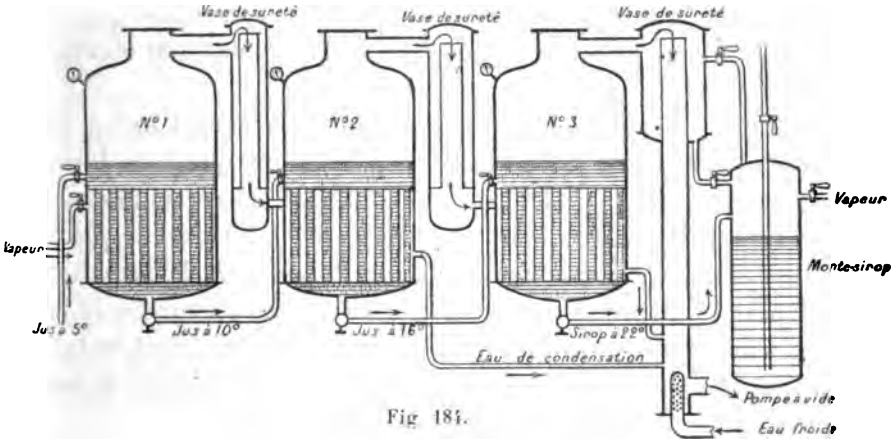


Fig. 184.

bois pour éviter leur refroidissement et munies de deux double-fonds reliés par une série de tubes mettant le fond de la chaudière en communication avec sa partie supérieure.

La première chaudière est chauffée à la vapeur directe, les deux autres avec la vapeur produite par l'évaporation du jus de la chaudière précédente.

L'eau de condensation de la première chaudière est renvoyée par un tuyau de retour aux générateurs, tandis que les eaux de condensation des deux autres chaudières sont envoyées, par des tubes, dans la colonne à faire le vide. Le vide se produit ainsi, non seulement dans l'espace compris entre les tubes où circule la vapeur,

mais encore dans les chaudières n° 2 et n° 1 avec lesquelles ces systèmes tubulaires sont en communication. Quant à la chaudière n° 3, le vide y est produit par aspiration directe de ses vapeurs par la colonne à faire le vide.

Chaque chaudière est munie d'un vase de sûreté que traverse la vapeur provenant de l'évaporation du jus. Cette vapeur passe par le tube central avant de se rendre dans l'appareil tubulaire de la chaudière suivante, tandis que les liquides entraînés se condensent dans l'espace annulaire compris autour de ce tube. Le niveau du liquide dans les vases de sûreté est indiqué par un niveau d'eau et, de temps en temps, on le fait écouler dans la chaudière suivante. La dernière chaudière est également munie d'un vase de sûreté, mais les vapeurs qui s'en échappent, n'étant plus utilisées, sont aspirées par la pompe à vide, après avoir été condensées par un jet d'eau froide s'échappant d'une pomme d'arrosoir, dont on règle le débit suivant le degré de vide à obtenir.

Lorsque le sirop, dans la chaudière n° 3, a atteint 22° à 25° Baumé, on l'envoie, par un tube, dans un monte-jus dans lequel on a fait préalablement le vide en le mettant en communication avec la colonne d'aspiration de la pompe. On fait passer le jus de la chaudière n° 2 dans la chaudière n° 3, celle de la chaudière n° 1 dans la chaudière n° 2, et la chaudière n° 1 est remplie de jus filtré, dont on détermine l'aspiration en ouvrant le robinet du tube qui met cette chaudière en communication avec le bac qui le renferme.

Chaque chaudière du triple-effet est munie d'un manomètre qui indique la pression dans l'appareil, d'un petit entonnoir avec robinet permettant d'y introduire du suif ou de l'huile pour faire tomber la mousse qui peut s'y produire pendant l'ébullition, d'une glace pour voir dans l'intérieur de la chaudière et d'un tâte-jus permettant de prélever une certaine quantité de jus pour en prendre la densité.

Fig. 185.

Le tâte-jus est un petit cylindre en cuivre muni, à ses deux extrémités, de robinets et communiquant avec la chaudière au moyen de deux tubes également munis de robinets; ceux-ci étant ouverts, le tâte-jus se remplit de liquide, mais si on les referme et qu'on ouvre ceux des

extrémités, le jus s'écoule et peut être reçu dans une éprouvette dans laquelle plonge un aréomètre.

Filtration des sirops. — Les sirops, au sortir du triple effet, sont envoyés aux filtres à noir décrits précédemment. Le noir employé est toujours du noir neuf ou revivifié, sur lequel on fait passer le sirop pendant huit heures. Dans beaucoup de fabriques les filtres à noir sont remplacés par des filtres mécaniques, semblables à ceux employés pour les jus.

Cuite des sirops ou cuite en grains. — La cuite des sirops s'effectue dans une grande chaudière en fonte communiquant par sa partie supérieure avec une colonne à faire le vide semblable à celle de l'appareil à triple effet.

La chaudière est munie de trois serpentins superposés portant chacun un robinet permettant d'y introduire la vapeur directe du générateur, d'une large soupape pour l'écoulement de la masse cuite, d'un indicateur de vide, d'une glace permettant de voir l'intérieur de l'appareil et d'un robinet destiné à l'introduction d'un peu d'huile ou de graisse lorsque l'ébullition devientu t-multueuse.

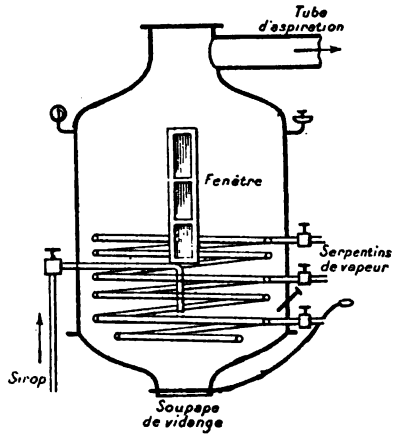


Fig. 186.

Elle porte en outre sur le côté une sorte de piston plein ou *sonde* présentant à son extrémité une cavité qui permet de prélever, pendant l'opération, une petite quantité de matière, sans laisser rentrer d'air dans l'appareil.

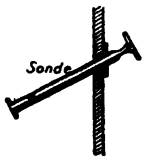


Fig. 187.

Le vide étant fait par la pompe, on ouvre le robinet du tube d'introduction du sirop qui vient déboucher au centre de l'appareil à la hauteur du serpentin inférieur et, dès que le niveau du sirop a atteint la hauteur du deuxième serpentin, on envoie la vapeur dans le premier serpentin. Par l'action de la chaleur et du vide, le sirop entre bientôt en ébullition et l'on compense son évaporation en continuant l'in-

troduction du sirop froid de façon à maintenir constant le niveau du liquide dans l'appareil. Pour saisir le moment où la concentration a été poussée assez loin, on prélève, au moyen de sonde, une goutte de sirop qu'on saisit entre le pouce et l'index ; on écarte vivement les doigts, il se produit un filet qui se rompt quand il a atteint une longueur de 5 à 6 centimètres et dont la partie supérieure se relève en forme de crochet; c'est d'après la forme qu'affecte ce crochet qu'on est averti du moment où il faut arrêter la concentration. On procède alors à la formation du grain en faisant trois ou quatre charges, d'une durée de dix à quinze secondes, de sirop froid. Il se forme une cristallisation de sucre en très petits cristaux qu'il faut alors *nourrir*, c'est-à-dire faire grossir par une nouvelle addition continue et régulière de sirop.

Le niveau du liquide monte ainsi dans la chaudière et couvre bientôt les trois serpentins ; dès qu'il a atteint la base de la calotte supérieure de l'appareil, on ferme le robinet d'alimentation et on procède au *serrage* de la cuite. A cet effet, on augmente le vide dans l'appareil et on pousse activement l'évaporation en envoyant de la vapeur dans les trois serpentins. On reconnaît que la cuite est terminée en prélevant dans la sonde, avec l'index de la main, un petit échantillon de la matière qui, en tombant sur le pouce, ne doit ni s'aplatir ni se gercer. On ferme alors les robinets de vapeur, on laisse rentrer l'air dans l'appareil et, ouvrant la soupape inférieure, on fait couler la masse cuite dans le bac d'*empli* où elle se refroidit et augmente de consistance.

L'appareil, une fois vidé, est nettoyé par un fort jet de vapeur et se trouve prêt pour une nouvelle opération.

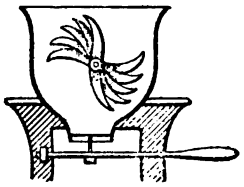


Fig. 188.

Turbinage de la masse cuite. — La masse cuite ainsi obtenue, ou *masse cuite de premier jet*, renferme de 80 à 84 p. 100 de sucre. Après avoir été abandonnée quatre à cinq heures dans les bacs d'empli, on la désagrège au moyen d'un malaxeur formé d'une caisse semi-cylindrique à l'intérieur de laquelle est un axe muni de lames disposées en hélice. Au-dessus

est une trémie par laquelle on introduit le contenu des bacs. La masse, rendue homogène, tombe dans un bassin d'où on la porte directement aux turbines.

La mélasse qui imprègne les cristaux de sucre s'échappe à travers les mailles de la toile métallique de la turbine et s'écoule par un tube dans un bassin. Pour achever la purification du sucre on verse directement dans la turbine, pendant sa marche et à deux ou trois reprises différentes, une petite quantité d'une solution saturée de sucre blanc ou *clairce* qui, traversant toute l'épaisseur des cristaux de sucre, entraîne toute la mélasse dont ils étaient encore imprégnés. Au bout de trois ou quatre minutes, le turbinage est terminé, on arrête le mouvement de la turbine et, à l'aide d'une petite pelle en cuivre, on en retire le sucre qu'on introduit directement dans des sacs pour le livrer au commerce. Ce sucre ou sucre de *premier jet* est en petits cristaux blancs, durs, brillants; il renferme de 98 à 99 p. 100 de sucre pur. Le rendement en sucre blanc de la masse cuite de premier jet est de 70 à 75 p. 100.

Les mélasses qui s'écoulent des turbines ou *mélasses de premier jet* sont envoyées à l'appareil à cuire. La cuite s'effectue comme celle des sirops et la masse cuite obtenue est envoyée dans de grands bacs disposés dans une étuve maintenue à la température de 35 à 40°, où on l'abandonne pendant quinze à vingt jours. Sa teneur en sucre est de 62 à 68 p. 100. Par turbinage, on en extrait un sucre un peu jaunâtre ou *sucre de deuxième jet* et la mélasse qui en provient, passée une troisième fois à l'appareil à cuire, fournit une masse cuite renfermant encore 53 à 60 p. 100 de sucre, mais qui, vu la forte proportion de matières étrangères qu'elle renferme, doit être abandonnée pendant quatre ou cinq mois dans des bacs maintenus à la température de 40 à 45° pour que la cristallisation s'achève. Par turbinage, on en extrait un sucre de nuance brunâtre ou *sucre de troisième jet* et une mélasse épaisse, visqueuse, de couleur brun foncé, marquant 36 à 40° B. et renfermant encore environ 40 p. 100 de sucre, mais que la présence d'une trop forte proportion de sels et de matières organiques ne permet pas d'extraire par les procédés ordinaires.

Cette mélasse est livrée, soit aux distillateurs pour en faire de

l'alcool, soit aux sucrateries pour en extraire le sucre par des procédés spéciaux.

Fabrication du sucre de cannes.

L'extraction du jus ou *vesou* s'effectue en faisant passer les cannes entre trois gros cylindres en fonte de $0^m,80$ de diamètre sur $1^m,50$ de longueur, tournant à raison d'un tour par minute. Les cannes, après avoir passé entre les deux premiers cylindres, sont conduites, par une lame courbe en tôle, entre le pre-

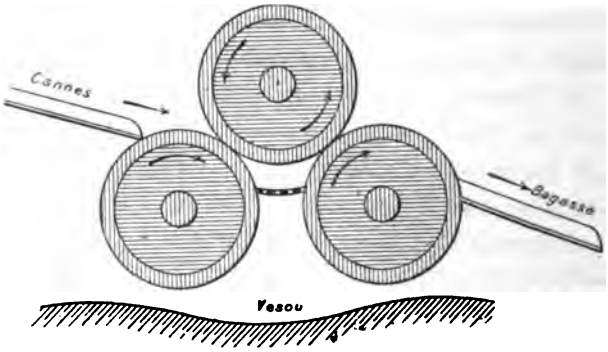


Fig. 189.

mier et le troisième cylindre qui, plus rapprochés, exercent une pression plus considérable. Les tiges broyées ou *bagasse* sont utilisées pour le chauffage des générateurs et le vesou, dont la proportion est de 70 p. 100 du poids des cannes, tombe dans un bassin d'où on l'envoie dans les chaudières de défécation. Ces chaudières sont en cuivre et chauffées à la vapeur. Le jus est additionné de 1 p. 100 de lait de chaux à 25° B. ou mieux de sucrate d'hydrocarbonate de chaux obtenu, par la méthode de MM. Boivin et Loiseau, en faisant passer un courant d'acide carbonique dans du vesou maintenu à la température de 30° et additionné de chaux.

On fait bouillir le jus pendant quelques minutes, on filtre pour en séparer toutes les matières précipitées pendant la défécation, puis on le porte de nouveau à l'ébullition en même temps qu'on y fait passer un courant d'acide carbonique pour précipiter toute la chaux qu'il retient en dissolution. On le décolore par fil-

tration sur du noir animal et on le soumet à une première évaporation en le faisant couler sur un serpentin chauffé par la vapeur qui se dégage de l'appareil à cuire. Le jus ainsi amené à 16° B. est concentré dans le vide jusqu'à 25° B., puis filtré de nouveau sur du noir animal. De là, on l'envoie à l'appareil à cuire dans le vide et le reste des opérations est absolument le même que celui suivi dans les fabriques de sucre de betteraves.

Les mélasses sont utilisées pour la fabrication du rhum, du tafia ou de liqueurs connues sous le nom de *liqueurs des îles.*

Extraction du sucre des mélasses

Procédé par osmose. — Ce procédé est basé sur ce fait, qu'étant donnée une membrane de parchemin, si l'on a, d'un côté de la membrane de l'eau et de l'autre côté de la mélasse, il s'établira un double courant : une partie de l'eau traversera la membrane pour se rendre dans la mélasse, tandis qu'une partie des sels de la mélasse la traversera en sens inverse pour se rendre dans l'eau.

L'*osmogène* de M. Dubrunfaut se compose d'une série de cadres de $0^m,015$ d'épaisseur sur $1^m,15$ de longueur et $0^m,90$ de largeur sur chacun desquels est tendue une feuille de papier parchemin. Ces cadres sont fortement serrés les uns contre les autres et des garnitures en caoutchouc rendent tous les joints étanches.

Chaque série de cadres, de rang pair et de rang impair, communique avec deux tubes, l'un à sa partie supérieure, l'autre à sa partie inférieure. Par le tube supérieur, communiquant avec les cadres de rang pair, on envoie de l'eau pure qui, par le tube inférieur, s'écoule chargée de sels.

Par le tube inférienr communiquant avec les cadres de rang impair, on envoie la mélasse qui, par le tube supérieur, s'écoule après avoir abandonné la majeure partie de ses sels.

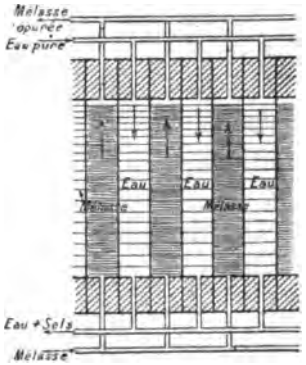


Fig. 190.

L'eau et la mélasse circulent ainsi dans l'osmogène en sens contraire l'une de l'autre.

L'osmose se produisant plus rapidement à chaud qu'à froid, l'eau et la mélasse sont chauffées à 100° avant d'être envoyées dans l'appareil et, à chaque tube de sortie, est adaptée une éprouvette dans laquelle plonge un aréomètre. L'opération est conduite de façon que la mélasse osmosée sorte à 15° B. et l'eau chargée de sels à 2 ou 3° B.

La mélasse, ainsi débarrassée de la majeure partie des sels qu'elle tenait en dissolution, est soumise à la cuite en grains comme les sirops de fabriques de sucre. Quant aux eaux chargées de sels, on peut en extraire, par évaporation, du nitrate et du chlorure de potassium.

En ajoutant à la mélasse 1 à 1,5 p. 100 de sel ammoniac, on facilite l'opération par suite de la transformation des sels alcalins en chlorures plus facilement dialysables.

Procédé à la baryte de M. Dubrunfaut. — Il est basé sur la précipitation du sucre à l'état de sucrate de baryum insoluble et la décomposition de ce sel par un courant d'acide carbonique.

La mélasse, chauffée à 100°, est versée dans une solution bouillante et concentrée de baryte caustique. Il se forme du sucrate de baryum insoluble qu'on recueille sur un filtre et lave à l'eau bouillante. Le précipité, bien lavé, est mis en suspension dans l'eau et décomposé par un courant d'acide carbonique.

On sépare au moyen de filtres-presses le carbonate de baryum précipité, et la liqueur filtrée, renfermant le sucre, est décolorée sur du noir animal après addition d'un peu de sulfate d'alumine pour précipiter la baryte restée en dissolution.

Le liquide incolore, ainsi obtenu, est ensuite soumis à l'évaporation et à la cuite en grains, d'après les méthodes ordinaires.

Les liqueurs, provenant de la filtration et du lavage du sucrate de baryum, étant évaporées, fournissent un résidu riche en sels de potassium.

Quant au carbonate de baryum précipité, on le décompose dans un four chauffé par un gazogène. La baryte régénérée entre en fusion et coule à la base du four, entraînant avec elle une forte proportion de carbonate de baryum non décomposé. On l'utilise, dans cet état, pour une nouvelle opération.

Procédé à la strontiane de M. Scheibler. — Ce procédé présente beaucoup d'analogie avec le précédent. A 100 parties de mélasse, on ajoute 50 parties d'hydrate de strontiane en solution dans 150 parties d'eau bouillante. Après refroidissement, on introduit dans la liqueur quelques cristaux de saccharate de strontium provenant d'une opération précédente et le tout se prend bientôt en une masse cristalline qu'on essore et lave à l'eau. Le saccharate de strontium ainsi purifié est mis en suspension dans l'eau et décomposé, à l'ébullition, par un courant d'acide carbonique.

Procédé à la chaux de M. Steffen. — Ce procédé est basé sur la propriété que possède la chaux caustique de précipiter le sucre de ses dissolutions froides (au-dessous de + 20°) à l'état de saccharate tricalcique insoluble.

A 100 parties de mélasse. étendue d'eau de façon à renfermer 7 p. 100 de sucre, on ajoute 9 parties de chaux vive en poudre. On agite, après trois quarts d'heure, la précipitation est complète, on lave le précipité à l'eau froide, puis on le traite par du jus sucré qui, s'emparant d'une partie de la chaux, transforme tout le sucre en saccharate de calcium soluble qu'on décompose par un courant d'acide carbonique.

Raffinage du sucre.

Le raffinage a pour but de débarrasser le sucre brut des impuretés qu'il renferme et de lui donner la forme exigée par le commerce.

Fonte et clarification. — Les barriques et les sacs, renfermant le sucre brut, sont vidés et les emballages soumis à l'action d'un jet de vapeur pour les débarrasser du sucre qui les imprègne ; le sirop qui en résulte s'écoule par une rigole dans un bassin spécial.

La dissolution du sucre ou *fonte* s'effectue dans une chaudière chauffée à la vapeur et munie d'un agitateur. Pour 1 partie de sucre on emploie 3 parties d'eau. On élève la température à 50°, on ajoute au sirop 2 p. 100, du poids du sucre, de noir animal en poudre et 1 p. 100 de sang battu ; puis, à l'aide d'un monte-jus, on

envoie le tout dans une chaudière, dite chaudière de clarification, et on y fait arriver un courant de vapeur directe. Toute l'albumine alors se coagule, entraînant avec elle le noir et toutes les matières en suspension. La clarification est terminée quand l'écume qui remonte à la surface est bien cohérente et se détache des bords de la chaudière. On laisse poser vingt minutes et, par un robinet inférieur, on envoie le tout dans des *filtres Taylor*. Ces filtres se composent d'une caisse en bois doublée de cuivre, dont la partie supérieure est formée d'une cuvette en cuivre

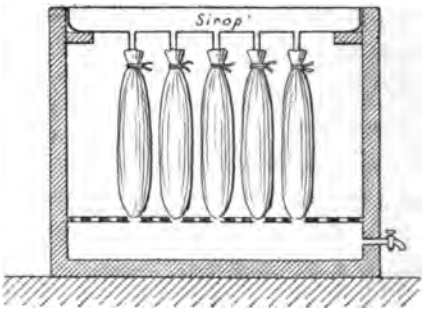


Fig. 191.

percée de nombreux orifices sur lesquels sont fixés des sacs en toile de 1 mètre de long sur 0m,50 de largeur, disposés à l'intérieur d'un second sac plus étroit. Le sirop, en traversant ces filtres, abandonne toutes les matières solides qu'il renferme et vient se réunir dans le fond de la caisse, d'où il s'écoule sur des filtres à noir animal. Ces filtres sont semblables à ceux des fabriques de sucre, mais de dimensions plus considérables. Ils ont 10 à 12 mètres de hauteur et 1 mètre à 1m,20 de diamètre.

Cuite. — Le sirop filtré, marquant 30° B., est alors soumis à la cuite en grains et la masse cuite est reçue dans une chaudière à double fond ou *réchauffeur*, chauffée à la vapeur, dans laquelle, par une agitation continue, la cristallisation se régularise.

Fig. 192.

A l'aide de cuillers hémisphériques, on l'introduit ensuite dans les *formes*. Ces formes sont des vases coniques, en tôle vernissée, dont la pointe est percée d'un orifice qu'on bouche avec un tampon de linge mouillé. Quelques minutes après le remplissage des formes, on observe la forma-

tion à la surface des pains d'une croûte cristalline qu'on brise à l'aide d'un couteau en bois, en même temps qu'on mélange intimement (*opaler* ou *mouver*) toute la masse de sucre en voie de cristallisation.

Au bout de huit à dix heures, on monte les formes aux *greniers* au moyen d'une chaîne sans fin ou *monte-pains*. On enlève le tampon de linge ou *tape* qui bouche leur orifice inférieur, on perce la croûte avec une alène ou *prime*, puis on les place,

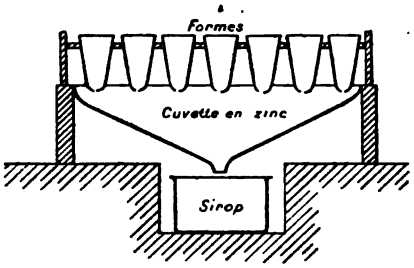


Fig. 193.

les uns à côté des autres, sur un plancher percé de trous ou *lit de pains* au-dessous duquel est une cuvette en zinc dans laquelle s'égoutte le sirop. On clairce les pains à deux ou trois reprises, et on enlève les dernières portions de clairce en faisant le vide par un tube muni de tubulures (*sucette*) pouvant s'adapter, au moyen de rondelles en caoutchouc, sur l'orifice inférieur de chacune des formes.

Les pains une fois égouttés, on nettoie leur base à l'aide d'un couteau (*plamotage*), on les sort des formes (*lochage*), puis on les sèche dans une étuve, chauffée à 50° ou 55° par des tuyaux de vapeur.

Au lieu de formes coniques, on se sert encore de formes plates au sortir desquelles le sucre se présente en plaques de faible épaisseur qu'on utilise pour la fabrication du sucre scié.

Sous-produits du raffinage. — Les sirops d'égouttage et de clairçage, ainsi que tous les débris de sucre de la fabrication étant soumis aux mêmes opérations de clarification et de cuite que les sucres fins fournissent des sucres de qualité inférieure connus sous les noms de *lumps* ou *bâtardes*. Quand ces sucres sont trop fortement colorés, on les réduit en poudre sous des rouleaux et le produit obtenu porte le nom de *vergeoises*.

Quant aux sirops incristallisables ou *mélasses*, on les utilise pour la fabrication du pain d'épices, de la bière, des confitures communes et pour la fabrication de l'alcool.

LACTOSE. $C^{12}H^{22}O^{11}, H^2O$

(*Sucre de lait.*)

Propriétés. — Le lactore se présente sous forme de cristaux prismatiques. Son pouvoir rotatoire, qui est dextrogyre, varie suivant que sa solution est récente ou ancienne. Il est soluble dans 5 à 6 parties d'eau froide et 25 parties d'eau bouillante, insoluble dans l'alcool et l'éther. A 140°, il se transforme en lactose anhydre et, à 170°, en lactocaramel. Par oxydation, il donne de l'acide carbonique, de l'aldéhyde, de l'acide acétique, etc... Avec l'acide nitrique, il fournit des acides mucique, saccharique, tartrique, paratartrique et oxalique.

L'amalgame de sodium le transforme en dulcite et en alcools éthylique, isopropylique et isohexylique.

Sous l'influence de la levure de bière, il subit la fermentation alcoolique.

L'acide sulfurique étendu et bouillant le transforme en un mélange de glucose et de galactose.

Il réduit à chaud la liqueur cupro-potassique. Il peut former avec les acides organiques des éthers et divers composés, avec les alcalis, la baryte, la chaux et l'oxyde de plomb.

Fabrication. — Le lactose existe dans le lait, on l'obtient par évaporation du petit lait résultant de la fabrication des fromages. On décolore la liqueur par le noir animal et on fait cristalliser sur des tiges de bois autour desquelles les cristaux viennent se grouper.

MÉLÉZITOSE. $C^{12}H^{22}O^{11}$

On l'extrait de la manne de Briançon.

Il est en petits cristaux très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool bouillant. Il est dextrogyre. L'acide azotique le trans-

forme en acide oxalique, sans acide mucique. L'acide sulfurique étendu le convertit en glucose.

MYCOSE. $C^{12}H^{22}O^{11},3H^2O$

Le mycose s'extrait du seigle ergoté.

Il est en cristaux très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, fusibles à 100°, anhydres à 130°. Il est dextrogyre. Il ne réduit pas la liqueur cupro-potassique.

RAFFINOSE. $C^{18}H^{32}O^{16},3H^2O$

Ce sucre se rencontre dans les mélasses. Il est en aiguilles fusibles à 100°. Il est dextrogyre. L'acide sulfurique étendu l'intervertit déjà à froid.

MALTOSE. $C^{12}H^{22}O^{11},3H^2O$

Le maltose se forme, en même temps que la dextrine, par l'action de la diastase sur l'amidon.

Il est en cristaux solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Il est dextrogyre. Il fermente directement et réduit la liqueur cupro-potassique. Les acides dilués le transforment en glucose; la diastase est sans action sur lui.

POLYSACCHARIDES

AMIDON. $(C^6H^{10}O^5)^n$

Etat naturel. — L'amidon se rencontre dans les graines des céréales (amidon), des légumineuses, dans la pomme de terre (fécule), dans un grand nombre de fruits, de racines et d'écorces.

Propriétés. — Poudre blanche, formée de petits grains de forme

et de dimensions variables suivant les différentes espèces de plantes, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther. $D_{15} = 1,50$.

L'amidon absorbe facilement l'humidité de l'air. Broyé dans de l'eau froide, il s'y dissout partiellement, l'enveloppe extérieure des grains reste insoluble et la partie interne se dissout. Chauffé à 75° avec de l'eau, il se gonfle et forme l'empois. Avec l'iode il donne un composé bleu (iodure d'amidon) qui se décolore vers 65° et reprend sa couleur par le refroidissement. Sa solution chaude forme avec la baryte, la chaux, le sous-acétate de plomb des précipités blancs insolubles. Chauffé à 200°, il se transforme en dextrine. La diastase vers 70° ou l'ébullition avec les acides étendus ou même l'eau pure le transforment, d'abord en amidon soluble; puis en dextrine et glucose.

Distillé avec un mélange de peroxyde de manganèse, d'acide sulfurique et d'eau, il donne des acides carbonique et formique et du furfurol. Chauffé avec de l'hydrate de potasse ou de soude, il se transforme en acides oxalique, acétique, formique, carbonique et hydrogène. Distillé avec de la chaux, il donne de l'acétone.

L'acide nitrique le transforme en dérivés nitrés ou xyloïdines.

La fécule mononitrée s'obtient en dissolvant de l'amidon dans de l'acide azotique très concentré et précipitant par l'eau. C'est une poudre blanche qui, à 180°, s'enflamme et brûle très vivement. En ajoutant à la solution nitrique refroidie de l'acide sulfurique, puis de l'eau, on obtient une fécule dinitrée qui, au bout de quelques jours, se décompose spontanément.

Fabrication de la fécule. — Les pommes de terre sont d'abord soumises à un trempage dans de grandes cuves en maçonnerie remplies d'eau. Par un orifice inférieur on fait écouler l'eau chargée de boue et les tubercules sont envoyés, d'abord dans un débourbeur semblable à celui employé pour le lavage des betteraves, puis sont soumis à l'action d'une râpe. Les râpes généralement employées sont les râpes Champonnois dont on se sert dans les fabriques de sucre.

La pulpe ainsi obtenue est délayée dans de l'eau et envoyée, à l'aide d'une pompe, dans un cylindre à claire-voie recouvert d'une

toile métallique. Ce cylindre ou tamis est légèrement incliné et tourne sur lui-même avec une vitesse de 20 tours à la minute. A l'intérieur sont disposés un agitateur muni de brosses et un tube, concentrique à l'axe, percé de nombreux orifices par lesquels sont projetés, à l'intérieur du cylindre, de nombreux jets d'eau. Pour empêcher l'engorgement de la toile métallique une pluie d'eau est envoyée contre sa surface externe par un tube disposé parallèlement à l'axe.

La fécule, entraînée par l'eau, passe à travers les mailles du

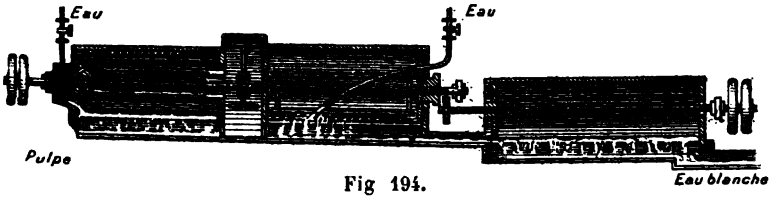


Fig 194.

tamis et se rend, par une rigole, dans un second tamis plus fin où elle se débarrasse des débris de cellules qu'elle a entraînés, puis se rend aux appareils de dépôt. Quant à la pulpe, qui est rejetée au dehors, elle est utilisée pour la nourriture des bestiaux.

L'eau chargée de fécule ou eau blanche est reçue, au sortir des

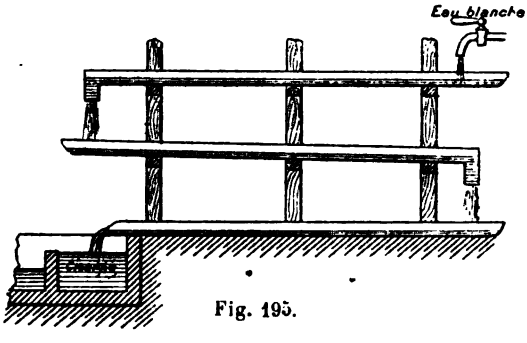


Fig. 195.

tamis, sur deux ou trois tables en bois de 1 mètre de largeur sur 80 mètres de longueur disposées l'une au-dessous de l'autre et inclinées, en sens contraire l'une de l'autre, à raison de 1 millimètre par mètre. La fécule se dépose sur ces tables, chaque our elle est enlevée de la table supérieure et, tous les deux ou trois

jours, des tables inférieures. On la débarrasse de l'excès d'eau qu'elle renferme au moyen de turbines. Elle contient alors 66 p. 100 d'eau et porte le nom de *fécule verte*. Pour obtenir la *fécule sèche*, on soumet la fécule verte à la dessiccation dans des étuves chauffées à une température inférieure à 60° qu'il importe de ne pas dépasser afin d'éviter la formation de l'empois. La fécule renferme alors 18 p. 100 d'eau.

Fabrication de l'amidon. — L'amidon s'extrait principalement du blé, quelquefois du seigle, de l'orge, du riz, du maïs...

Procédé par fermentation. — Le grain, broyé sous des meules ou des cylindres cannelés, est délayé dans 4 à 5 parties d'eau ordinaire et 10 à 12 parties d'eau *sure* provenant d'une opération précédente. On abandonne le tout dans des citernes. Sous l'influence des ferments apportés par l'eau sure, la fermentation s'établit rapidement. Les matières sucrées du grain sont transformées en acides acétique et lactique. Le gluten, sous l'influence de ces acides, entre en dissolution, puis se putréfie avec production d'ammoniaque, d'acide sulfhydrique et de divers composés d'odeur infecte qui ont fait ranger cette industrie dans la classe des établissements insalubres ou incommodes.

Au bout de quinze à vingt jours, la fermentation étant terminée, on passe le liquide à travers un tamis de crin pour en séparer le son et l'eau blanche est envoyée dans des bassins où l'amidon se dépose.

Procédé mécanique. — Le grain est introduit dans de grands réservoirs en bois avec assez d'eau pour l'imbiber complètement. Il se gonfle et augmente du double de son volume. Dès qu'il est suffisamment imbibé pour s'écraser facilement entre les doigts, on le lave en le faisant passer dans un cylindre à claire-voie recouvert d'une toile métallique et tournant dans une auge remplie d'eau d'où il tombe dans une trémie disposée au-dessus de deux cylindres cannelés qui le broient. De là, il se rend sur une plaque circulaire en cuivre à rebords, percée de trous, sur laquelle tour-

nent deux meules verticales et des racloirs. Le son et le gluten restent sur la plaque et l'eau blanche, après avoir traversé un tamis à mailles serrées, est reçue dans de grands réservoirs ou sur des tables de dépôt où l'amidon se dépose.

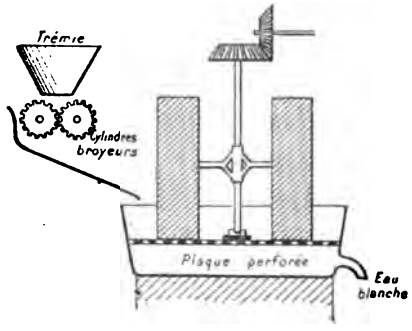


Fig. 196.

Procédé de M. Martin. — Le grain, broyé, est séparé du son par les méthodes ordinaires et la farine est malaxée avec de l'eau dans un pétrin mécanique. La pâte obtenue, renfermant 40 à 50 p. 100 d'eau, est soumise à un lavage dans un appareil, appelé *amidonnière*, qui se compose d'une auge semi-circulaire en toile métallique plongeant dans un bassin rempli d'eau et, à l'intérieur de laquelle, est un cylindre cannelé mu d'un mouvement de va-et-vient qui, délayant la pâte, en sépare l'amidon qu'un courant d'eau entraîne à travers les mailles du tamis. Le gluten, resté dans l'appareil, est utilisé pour la confection des pâtes alimentaires et l'eau blanche, après avoir traversé un tamis à mailles serrées, où elle se débarrasse des petites quantités de gluten qu'elle a pu entraîner, est envoyée dans un bassin d'où une pompe la reprend pour l'amener sur des tables inclinées, semblables à celles employées pour la séparation de la fécule et sur lesquelles l'amidon se dépose.

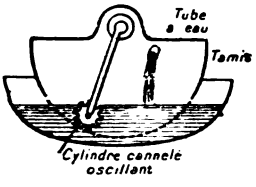


Fig. 197.

Dessiccation de l'amidon. — L'amidon recueilli sur les tables, après avoir été complètement égoutté dans de petits baquets de forme elliptique dont le fond, percé de trous, est recouvert d'une toile, est mis à sécher sur des carreaux épais en plâtre disposés dans une étuve dont on élève peu à peu la température jusqu'à 60°. L'amidon, en se desséchant, éprouve un retrait considérable, se fendille et se présente sous la forme, exigée par le commerce, de petits prismes basaltiques qui constituent l'*amidon en aiguilles*.

Applications de la fécule et de l'amidon. — L'amidon est employé comme matière alimentaire et pour la fabrication de la dextrine, du sirop de glucose, comme épaississant des couleurs d'impression et pour l'encollage des fils de chaîne et des tissus.

DEXTRINE $(C^6H^{10}O^5)^n$

Propriétés. — Masse amorphe, incolore, soluble dans l'eau en formant un liquide visqueux, insoluble dans l'alcool qui la précipite de ses solutions aqueuses, difficilement attaquable par la diastase, sans action sur la liqueur cupro-potassique, non fermentescible par la levure de bière. L'eau chaude la transforme facilement en glucose, surtout en présence des acides. L'iode la colore en rouge vineux. Un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique la transforme en dinitrodextrine, soluble dans l'eau.

Son pouvoir rotatoire est variable suivant son mode de préparation.

Par l'action du brome et de l'eau, elle se transforme en acide dextronique $C^6H^{12}O^7$ qui est sirupeux.

La dextrine du commerce renferme toujours de notables proportions de glucose dont on peut la débarrasser en la précipitant à plusieurs reprises, au moyen de l'alcool, de sa solution aqueuse.

Fabrication.— a. *Par torréfaction de l'amidon ou de la fécule.* — On se sert, pour torréfier l'amidon ou la fécule, soit de cylindres horizontaux ou de sphères creuses en tôle, munis d'agitateurs et disposés au-dessus d'un foyer, soit d'étuves, chauffées par de l'air chaud, dans lesquelles sont disposées un grand nombre de boîtes en cuivre contenant la fécule ou l'amidon, ou mieux encore de chaudières en cuivre munies d'agitateurs et disposées dans un bain chauffé à 210°.

La dextrine ainsi préparée est de nuance plus ou moins jaunâtre, suivant la température plus ou moins élevée à laquelle elle a été soumise. Celle obtenue avec l'amidon est connue sous le nom d'*amidon grillé*, celle préparée avec de la fécule porte le nom de *leiogomme*, cette dernière est plus facilement soluble et fournit des solutions plus gommeuses.

b. *Procédé Payen.* — On mélange 1,000 parties d'amidon sec avec 300 parties d'eau additionnée de 2 parties d'acide azotique ou d'acide chlorhydrique. On sèche d'abord la masse à l'air, puis on la soumet, dans une étuve, à l'action d'une température de 110 à 120°. Le produit obtenu est très légèrement jaunâtre et est connu sous les noms de *gommeline*, *gomme indigène*, etc..., celui obtenu avec l'acide chlorhydrique est presque complètement blanc.

c. *Par l'action de la diastase.* — On chauffe au bain-marie dans une chaudière, de l'eau avec de l'orge germée moulue. Dès que la température a atteint 70 à 75°, on y ajoute peu à peu la fécule. Celle-ci se liquéfie et l'opération est terminée lorsque quelques gouttes du liquide donnent, avec l'iode, une coloration rouge vineuse. Par une injection directe de vapeur, on porte la liqueur à l'ébullition pour détruire la diastase et empêcher la transformation de la dextrine en glucose. On passe le liquide sur un filtre, puis on le soumet à l'évaporation dans une chaudière munie d'un agitateur. Le sirop très épais, ainsi obtenu, porte le nom de *sirop de fécule* ou *sirop de dextrine.*

Applications. — La dextrine est employée pour l'encollage et l'apprêt des tissus, l'épaississage des couleurs d'impression, la fabrication de la bière, de l'alcool, la préparation de bandes agglutinatives pour maintenir la réduction des fractures.

INULINE $(C^6H^{10}O^6)^n$

Poudre blanche, insipide, semblable à l'amidon, à peine soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante sans former d'empois. Par hydratation, l'inuline donne du levulose pur.

On la rencontre dans les tubercules de dahlia, les topinambours, les racines de chicorée, de pyrèthre, etc...

GOMMES

On désigne sous ce nom des substances amorphes, solubles dans l'eau en donnant des solutions visqueuses et que l'acide azotique transforme en un mélange d'acides mucique, saccharique, tartrique, oxalique.

La *gomme arabique* paraît formée par un mélange de sels alcalins, de calcium et de magnésium d'un acide particulier, l'acide *gummique*. Traitée par l'acide sulfurique étendu elle se transforme, par hydratation, en *arabinose* $C^6H^{12}O^6$.

La *gomme adragante* se distingue de la gomme arabique en ce qu'elle ne se dissout pas dans l'eau, mais s'y gonfle en produisant une sorte de gelée ; elle renferme une matière mucilagineuse, la *bassorine*.

CELLULOSE $(C^6H^{10}O^5)^n$

La cellulose constitue la majeure partie des fibres, cellules ou vaisseaux des plantes.

On l'obtient en faisant bouillir le coton, la moelle de sureau, le papier non collé avec une lessive faible alcaline ; on lave à l'eau, on traite par le chlore, et on achève sa purification par des lavages à l'eau, à l'acide acétique, à l'alcool, à l'éther. Elle se présente alors sous forme d'une masse blanche, insoluble dans tous les dissolvants ordinaires, soluble dans l'ammoniure de cuivre d'où elle se sépare, par addition d'eau, sous forme gélatineuse. A 200° elle se charbonne en donnant de l'eau, de l'acide acétique, des produits goudronneux et divers gaz. L'acide iodhydrique, à 280°, la transforme principalement en hydrure de duodécylène $C^{24}H^{26}$, l'acide nitrique en acide oxalique, le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique en acide formique.

L'acide sulfurique à 45° B. la transforme en hydrocellulose $(C^{12}H^{11}O^{11})^n$ qui est soluble dans l'eau et qui réduit la liqueur cupropotassique.

Imbibée d'acide sulfurique concentré et lavée aussitôt, elle acquiert des propriétés analogues à celles de l'amidon et se colore en bleu par l'iode.

Du papier non collé, plongé dans un mélange de 2 parties d'acide sulfurique à 66° et 1 partie d'eau, se transforme, après une demi-heure, en *papier parchemin ;* il est translucide et la matière qui se colore en bleu par l'iode le rend imperméable.

Par l'action prolongée de l'acide sulfurique concentré et froid on obtient la *cellulose soluble*, analogue à l'amidon soluble dont elle se distingue en ce qu'elle n'agit pas sur la lumière polarisée.

Enfin, par un contact encore plus prolongé de l'acide sulfurique, on obtient du *glucose ordinaire* fermentescible ou *sucre de chiffons.*

Les alcalis caustiques en solution moyennement concentrée sont sans action sur la cellulose même à chaud ; concentrés ils ne la désagrègent que lentement et d'une façon superficielle. Vers 200°, la potasse la décompose avec formation d'alcool méthylique, et d'acides formique, acétique et carbonique.

Celluloses nitriques.

(Pyroxyle ou coton poudre.)

Les celluloses nitriques se forment par l'action de l'acide nitrique concentré sur la cellulose.

Elles présentent le même aspect que la cellulose qui leur a donné naissance et possèdent une très grande inflammabilité.

Elles sont insolubles dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique, très peu solubles dans l'éther, solubles dans l'éther acétique (2 p. 100), dans un mélange d'alcool et d'éther et dans les solutions de potasse ou de soude caustique.

Préparation. — On obtient un fulmicoton, excellent comme matière explosible, en plongeant 200 grammes de coton dans un mélange refroidi de 3 volumes d'acide azotique (d = 1,367) et 1 volume d'acide sulfurique concentré. Au bout d'une heure, on retire le coton, on le lave à l'eau à plusieurs reprises, puis dans une solution faible de carbonate de sodium et on termine par un

dernier lavage à l'eau ; on l'exprime, puis on le sèche dans un courant d'air froid. Imprégné de nitroglycérine il produit une excellente dynamite.

Le pyroxyle, destiné à la préparation du collodion, s'obtient en traitant le coton par un mélange de 1 partie d'azotate de potassium sec et pulvérisé et 3 parties d'acide sulfurique concentré. Au bout d'une heure on le lave à grande eau et on le fait sécher.

Pour préparer le *collodion*, il suffit alors de dissoudre ce pyroxyle dans un mélange de 90 parties d'alcool et 10 parties d'éther. Ce collodion, exposé à l'air en couche mince, abandonne par évaporation une pellicule très résistante de fulmicoton. Par dessiccation cette pellicule se rétracte, on peut obvier à cet inconvénient en additionnant le collodion d'un centième environ d'huile de ricin.

Celluloïd ou fibrolithoïd.

Le celluloïd est un mélange de cellulose nitrique ou pyroxyline et de camphre.

Le pyroxyle est préparé en traitant du papier par un mélange de 5 parties d'acide sulfurique à 66° et 2 parties d'acide nitrique à 42°. Après quinze à vingt minutes, la masse est lavée, triturée dans une pile à papier, puis blanchie au moyen d'une solution de permanganate de potassium. L'oxyde de manganèse déposé est enlevé par l'emploi d'une solution d'acide sulfureux ; on lave de nouveau et on essore.

Le pyroxyle, encore humide, est alors broyé avec du camphre sous des meules, soumis à l'action d'une presse hydraulique, puis laminé et enfin découpé en feuilles minces, qu'on fait sécher dans une étuve chauffée à 65°.

Le celluloïd coloré opaque est obtenu, en ajoutant, lors du broyage du pyroxyle avec le camphre, une certaine quantité de poudre colorée. Le celluloïd coloré transparent est préparé par macération du celluloïd, simplement pressé, dans de l'alcool tenant en dissolution des matières colorantes.

Le celluloïd une fois séché peut se travailler comme le bois ou l'ivoire. A 80°, il devient mou et peut facilement être moulé. Chauffé à l'air, il brûle. Porté à 180°, il peut détoner par le choc.

Il est employé pour la fabrication d'objets de tabletterie et d'articles de Paris, pour le clichage des planches d'impression; additionné d'huile, il acquiert de la souplesse et sert à la fabrication d'objets de lingerie.

ACIDES

(Amides et nitriles correspondants.)

ACIDES MONATOMIQUES

ACIDE FORMIQUE. H — CO.OH

Etat naturel. — L'acide formique se rencontre dans les fourmis rouges, les poils de divers insectes, les feuilles de pin et de sapin.

Propriétés. — Liquide incolore, d'odeur piquante, bouillant à 100°, solidifiable par le froid en cristaux fusibles à + 8°. $D_0 = 1,227$. Il est miscible à l'eau. L'acide sulfurique, à une température peu élevée, et les agents oxydants le transforment en eau et acide carbonique ou oxyde de carbone. Il réduit les sels d'argent et de mercure. Les alcalis, au rouge, le transforment en acide oxalique.

Préparation. — L'acide formique s'obtient :

a. — En distillant un mélange de 1 kilogramme de glycérine et 250 grammes d'acide oxalique cristallisé. La réaction commence à 75°, à 90° elle est en pleine activité. Il se dégage de l'acide carbonique et l'acide formique distille. Quand le dégagement d'acide formique a cessé, on ajoute de nouveau 250 grammes d'acide oxalique, et ainsi indéfiniment.

1 kilogramme d'acide oxalique peut fournir 650 grammes d'acide formique à 56 p. 100.

En employant de l'acide oxalique déshydraté, on obtient de l'acide formique à 75 p. 100 (Lorin).

L'acide formique cristallisable peut être obtenu en ajoutant successivement à de la glycérine, chauffée dans une cornue, des doses successives de 600 grammes d'acide oxalique à des intervalles de temps pas trop éloignés afin d'éviter la décomposition

des formines et l'abaissement du degré de l'acide. Après la quatrième addition, la transformation de la glycérine est à peu près complète et l'acide distillé est à 95 p. 100. Pour l'obtenir anhydre, on l'agite avec de l'acide borique en poudre, on décante et on distille en ne recueillant que les neuf dixièmes (Lorin).

b. — En faisant passer de l'oxyde de carbone sur de la chaux sodée maintenue à 200-250°. On obtient ainsi, en formiate de sodium, 80 p. 100 de la quantité théorique.

FORMIATES MÉTALLIQUES

Formiates neutres. H — CO.OM.
Formiates acides. (H — CO.OM') (H — CO.OH).

Les formiates sont en général solubles dans l'eau et cristallisables. Chauffés avec de l'acide sulfurique concentré, ils donnent de l'oxyde de carbone. Ils réduisent à l'ébullition les sels d'argent et de mercure.

Les sels neutres s'obtiennent par l'action de l'acide formique sur les oxydes ou carbonates métalliques.

Les sels acides s'obtiennent par dissolution des sels neutres dans de l'acide formique concentré.

Formiate d'ammonium $CO^2H.AzH^4$.

Cristaux déliquescents, décomposables à 180° en eau et acide cyanhydrique.

Formiate d'argent $CO^2H.Ag$.

Paillettes cristallines décomposables par l'eau bouillante avec formation d'argent métallique et dégagement d'acide carbonique.

Formiate de baryum $(CO^2H)^2Ba$.

Cristaux très solubles dans l'eau.

Formiate de plomb $(CO^2H)^2Pb$

Aiguilles cristallines, solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide.

FORMIAMIDE. H — CO. AzH^2

Liquide bouillant à 190-192° en se décomposant partiellement. On l'obtient par l'action de l'ammoniaque sur le formiate d'éthyle, ou par l'action de l'hydrogène, obtenu au moyen de l'amalgame de sodium, sur une solution de cyanate de potassium.

FORMONITRILE. H — CAz ou Cy

(*Acide cyanhydrique.*)

Propriétés. — Liquide incolore, très vénéneux, d'odeur d'amandes amères; anhydre, il bout à 26° et se solidifie à — 14°. $D_{18} = 0,697$. Il est soluble dans l'alcool et dans l'eau. Il est inaltérable quand il est pur, mais, en présence d'un peu de cyanure d'ammonium, il s'altère rapidement et devient brun, c'est pourquoi l'addition d'un acide minéral qui détruit le cyanure d'ammonium empêche sa décomposition. Il brûle avec une flamme bleue.

L'hydrogène naissant le transforme en méthylamine.

En présence des acides organiques, il fixe les éléments de l'eau et donne du formiate d'ammonium.

$$H - CAz + 2H^2O = H - CO.O\ (AzH^4)$$

Il forme avec les hydracides et les perchlorures métalliques des composés cristallisables. Il décompose les carbonates alcalins, mais est sans action sur les carbonates alcalino-terreux.

Le chlore le transforme en *chlorure de cyanogène liquide* Cl-CAz bouillant à + 15°,5 qu'un excès de chlore transforme en *chlorure de cyanogène solide* $(Cl - CAz)^3$ sous forme de cristaux fusibles à 140°.

Préparation. — On l'obtient par distillation, dans une cornue, de 4 parties de sable, 10 parties de cyanoferrure de potassium et 8 parties d'acide sulfurique étendu de 14 parties d'eau. On dessèche les vapeurs sur du chlorure de calcium et on les condense dans un

mélange réfrigérant. Le rendement est de 18 p. 100 du cyanoferrure employé.

Dérivés métalliques de l'acide cyanhydrique ou cyanures.

Les cyanures alcalins et terreux sont solubles dans l'eau et indécomposables par la chaleur; calcinés à l'air, ils donnent des cyanates. Les autres sont insolubles, à l'exception de ceux de mercure et de cadmium, la chaleur les décompose en métal ou carbure métallique et paracyanogène, ceux de mercure et d'argent donnent du cyanogène.

L'eau chaude transforme les cyanures alcalins en formiates et ammoniaque :

$$KCAz + 2H^2O = CHO^2K + AzH^3$$

avec les cyanures des métaux lourds, il se forme de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique, de l'ammoniaque, de l'acide cyanhydrique et un résidu d'oxyde ou de métal.

Les acides sulfurique et chlorhydrique étendus décomposent les cyanures avec dégagement d'acide cyanhydrique; les cyanures alcalins éprouvent la même décomposition sous l'influence de l'acide carbonique. Quelques cyanures peuvent se combiner avec des oxydes métalliques pour donner des composés cristallisables ainsi qu'avec des iodures, chlorures, bromures, nitrates et chromates métalliques. Les cyanures insolubles sont en général solubles dans les cyanures alcalins et donnent des cyanures doubles, solubles et cristallisables, dont il existe deux classes.

1° Ceux qui sont facilement décomposables par les acides avec régénération du cyanure insoluble et dégagement d'acide cyanhydrique. On les considère comme formés par la simple addition de deux cyanures simples. Tel est le cyanure double de potassium et de nickel $Ni\,Cy^2$, 2 KCy.

2° Ceux qui, par les acides, donnent naissance à un acide formé par substitution de l'hydrogène au métal alcalin; on les considère comme renfermant un composé formé par l'union du cyanogène avec le métal lourd. Tel est le cyanure double de fer et potassium

$FeCy^2$, 4 KCy dans lequel on admet la présence du radical tétratomique ferrocyanogène $(FeCy^6)_{IV}$ et dont la formule devient alors $(FeCy^6)K^4$ qui, par un acide, donne l'acide ferrocyanhydrique $(Fe\ Cy^6)\ H^4$.

Les cyanures solubles s'obtiennent :

Par l'action du cyanogène ou de l'acide cyanhydrique sur une solution d'hydrate ou de carbonate métallique ;

Par l'action de l'azote, au rouge, sur un mélange de charbon et d'hydrate ou de carbonate alcalin ou alcalino-terreux ;

Par calcination d'une matière azotée et d'un alcali.

Les cyanures insolubles s'obtiennent :

Par double décomposition ou par l'action de l'acide cyanhydrique sur quelques hydrates métalliques.

Cyanure d'argent. AgCAz ou AgCy.

Précipité blanc, très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque et dans le cyanure de potassium.

On l'obtient en précipitant une solution de nitrate d'argent par le cyanure de potassium.

Cyanure de mercure. $Hg(CAz)^2$ ou $HgCy^2$.

Cristaux solubles dans 8 parties d'eau, insolubles dans l'alcool. La chaleur le décompose en mercure et cyanogène.

On l'obtient en dissolvant de l'oxyde de mercure dans un excès d'acide cyanhydrique et faisant cristalliser.

Cyanure d'or.

Le cyanure double d'or et de potassium $AuK(CAz)^2$ est employé en galvanoplastie. On l'obtient en précipitant une dissolution de chlorure d'or par de l'ammoniaque et redissolvant le précipité, bien lavé à l'eau, dans une solution bouillante de cyanure de potassium. Le sel cristallise par le refroidissement.

Cyanure de potassium. KCAz ou KCy.

Propriétés. — Cristaux déliquescents, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, très vénéneux, fusibles au rouge.

A l'état humide, l'acide carbonique de l'air le décompose avec dégagement d'acide cyanhydrique et formation de carbonate de potassium.

Sa solution, surtout à l'ébullition, se décompose en formiate et ammoniaque

$$KCAz + 2H^2O = H - CO.OK + AzH^3$$

Calciné à l'air, il se transforme en cyanate. Au rouge, il réduit un grand nombre d'oxydes à l'état métallique.

Fabrication. — Le cyanure de potassium s'obtient :

a. — Par calcination, comme dans la fabrication du ferrocyanure de potassium, d'un mélange de carbonate de potassium et de matières organiques azotées ou de charbon animal, mais sans addition de fer. On reprend par l'eau, on évapore à sec et on fait fondre le cyanure de potassium qu'on coule en plaques.

b. — En faisant passer un courant d'air dans un cylindre en briques réfractaires rempli de charbon de bois imprégné de 30 p. 100 de carbonate de potassium et chauffé au rouge blanc. On reprend par l'eau et on opère comme précédemment.

c. — Par calcination d'un mélange de ferrocyanure de potassium et de carbonate de potassium bien secs.

Il se forme un mélange de cyanure et de cyanate de potassium, et le fer est mis en liberté. Lorsqu'une petite quantité de la masse est, après son refroidissement, de jaune qu'elle était d'abord, devenue blanche, l'opération est terminée ; on reprend par l'eau ou mieux par l'alcool et on fait évaporer. Le produit ainsi obtenu est assez pur.

Applications. —Le cyanure de potassium est employé en galvanoplastie et en photographie comme dissolvant des sels d'or et d'argent.

Ferrocyanure de potassium. — $(FeCy^6)K^4 + 6H^2O$
(*Prussiate jaune de potasse.*)

Propriétés. — Cristaux jaunes, anhydres à 100°, solubles dans 2 parties d'eau bouillante et 4 parties d'eau froide, insolubles dans l'alcool. Au rouge il fond, en se décomposant en azote, cyanure de potassium et carbure de fer. Calciné à l'air, il donne du cyanate de potassium et du peroxyde de fer. Les oxydants, le chlore, le brome ou l'iode le transforment en ferricyanure. L'acide sulfurique concentré le décompose avec dégagement d'oxyde de carbone ; avec de l'acide étendu, on obtient de l'acide cyanhydrique. Il précipite un grand nombre de sels métalliques.

Fabrication. — *Ancien procédé.* — Il est basé sur l'action du fer sur le cyanure de potassium obtenu par calcination d'un mélange de carbonate de potassium et de matières animales.

Les matières animales employées sont les déchets de cornes, de cuir, les chiffons et divers résidus d'abattoirs renfermant 5 à 16 p. 100 d'azote. Il importe surtout que ces matières renferment peu de soufre afin d'éviter la formation du sulfocyanate de potassium.

Comme au commencement de la calcination ces matières perdent une grande partie de leur azote, sous forme d'ammoniaque, avant que la température ne soit suffisamment élevée pour permettre au cyanure de potassium de se former, on les soumet préalablement à une première calcination dans un four spécial permettant de recueillir l'ammoniaque qui se dégage et le résidu, ou *charbon animal,* est seul utilisé par la fabrication du ferrocyanure.

Les fours employés sont des fours à réverbère de 1 mètre sur 2 mètres, à sole de fonte de 10 centimètres d'épaisseur. On y introduit 100 kilogrammes de potasse qu'on chauffe au rouge vif, puis on ajoute peu à peu 120 à 150 kilogrammes de charbon animal et 25 kilogrammes de rognures de fer. On ringarde le mélange et, au bout de quatre heures, on le coule. Après son refroidissement, la masse est noir verdâtre, dure et poreuse. On la concasse et on la traite, dans des chaudières, par de l'eau à 70 ou

80°. Le fer, qu'on peut n'ajouter qu'à ce moment, transforme le cyanure de potassium en ferrocyanure qui se dissout ainsi que le sulfocyanate, le cyanate, le carbonate et le sulfate de potassium.

Quand la liqueur marque 25° B., on la décante, on l'évapore jusqu'à 32° B. et on la transvase dans des cristallisoirs en bois. On purifie le sel par une deuxième cristallisation dans des bassins où sont tendues des ficelles autour desquelles les cristaux viennent se grouper.

Le résidu insoluble, résultant du lessivage, porte le nom de *noir* et est utilisé comme engrais; on l'abandonne à l'air, le sulfure de fer qu'il renferme passe à l'état de sulfate qui réagit sur le silicate de potassium insoluble et le transforme en sulfate de potassium.

Procédé basé sur l'emploi de l'ammoniaque et du sulfure de carbone. — On prépare d'abord du thiosulfocarbamate d'ammoniaque par l'action directe de l'ammoniaque sur le sulfure de carbone.

$$CS^2 + 2AzH^3 = CS \left\langle \begin{matrix} SAzH^4 \\ AzH^2 \end{matrix} \right.$$

L'opération se fait dans un autoclave en fer forgé dans lequel

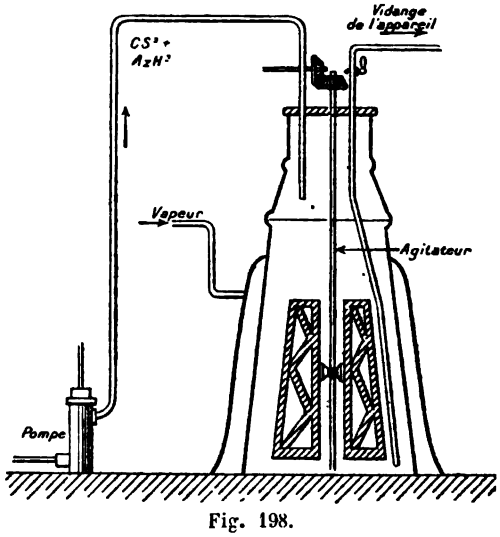


Fig. 198.

on introduit du sulfure de carbone, de l'ammoniaque liquide à

20 p. 100 et des liquides ammoniacaux provenant d'une opération précédente. On chauffe à la vapeur à 100°. Quand la pression a atteint 15 atmosphères, l'opération est terminée.

Par la pression des gaz, la solution de thiosulfocarbamate d'am-

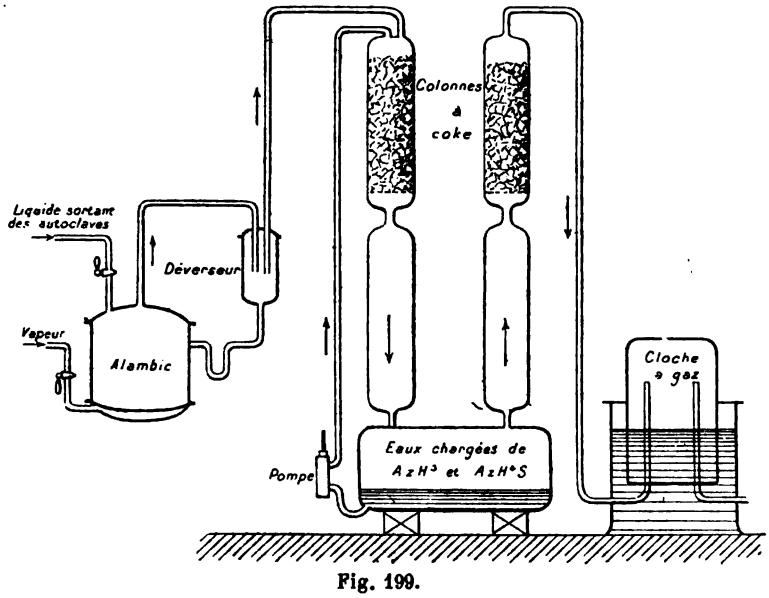


Fig. 199.

moniaque est envoyée dans un alambic où, chauffée à 105-110°, elle se décompose en sulfocyanate d'ammoniaque et hydrogène sulfuré.

$$CS \left\langle \begin{matrix} SAzH^4 \\ AzH^2 \end{matrix} \right. = CAzS(AzH^4) + H^2S$$

Les liquides entraînés sont ramenés à l'alambic par le déverseur tandis que l'hydrogène sulfuré, le sulfure de carbone, l'ammoniaque et l'eau volatilisée traversent une colonne à coke où leur condensation est facilitée par un arrosage continu au moyen des liquides condensés. Les gaz non absorbables se rendent dans un gazomètre.

Le sulfocyanate d'ammoniaque, resté en solution dans l'alambic, est soutiré et transformé, par ébullition avec de la chaux, en sulfocyanate de calcium soluble avec régénération de la moitié de l'ammoniaque employée.

$$2CAzS(AzH^4) + CaO = (CAzS)^2Ca + 2AzH^3 + H^2O$$

La chaux est introduite à l'état de chaux vive dans un panier perforé. On chauffe à 125°. L'ammoniaque aqueuse traverse un

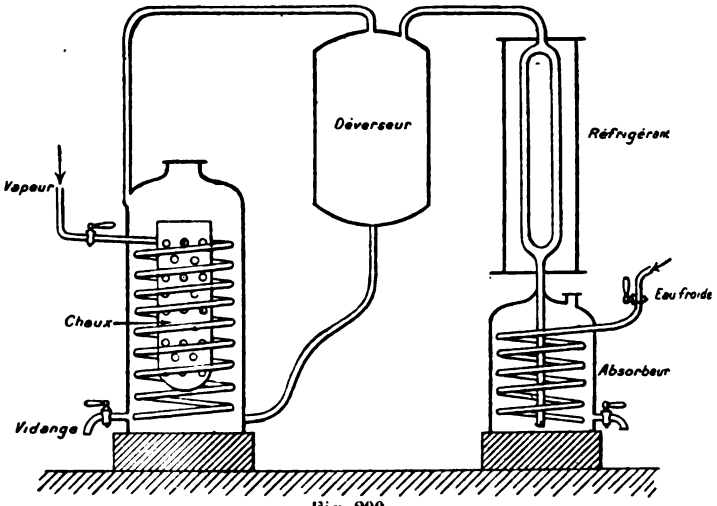


Fig. 200.

déverseur où elle abandonne les liquides qu'elle a pu entraîner, se refroidit dans deux tubes réfrigérants verticaux et vient se condenser dans un récipient inférieur où se trouve un serpentin à circulation d'eau froide. L'ammoniaque liquide ainsi régénérée est à 20 p. 100 et rentre dans la fabrication.

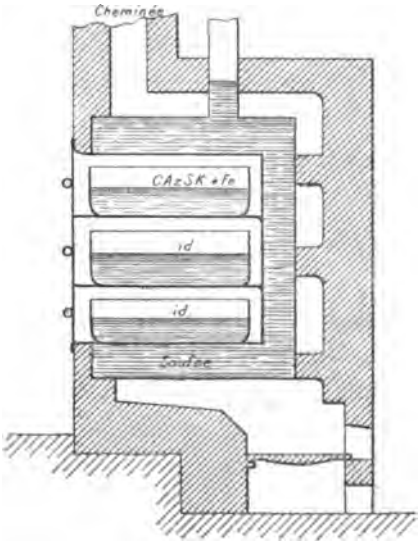


Fig. 201.

Le sulfocyanate de calcium, résultant de l'opération précédente, est alors ajouté peu à peu à une solution bouillante de sulfate de potassium, il se forme du sulfate de calcium insoluble et du sulfocyanate de potassium.

$$(CAzS)^2Ca + SO^4K^2 = 2CAzS.K + SO^4.Ca$$

On passe au filtre-presse et on fait évaporer. Il se sépare du sulfate et du chlorure de potassium et la liqueur surnageante est évaporée à sec et fondue à 300° dans une bassine en fonte.

Le sulfocyanate de potassium fondu est alors calciné à 440° avec du fer (fonte pulvérisée) dans des caisses disposées dans une étuve pleine de soufre en ébullition.

Il se forme du cyanure de potassium et du sulfure de fer :

$$CAzSK + Fe = FeS + CAz.K$$

qui, en présence d'eau, réagissent pour donner du ferrocyanure de potassium :

$$6(CAzK) + FeS = (Fe(CAz)^6K^4 + K^2S$$

qu'on fait cristalliser.

Ferrocyanure ferrique. $FeCy^6)^3 Fe^4$

(*Bleu de Prusse.*)

Propriétés. — Masse bleu foncé, à reflets cuivrés, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les matières grasses, les acides étendus, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et dans l'acide oxalique (encre bleue). Suivant le sel ferrique employé pour sa préparation, il renferme des quantités d'eau variant de 4 à 9 H^2O.

Par le chlore il devient vert et reprend sa nuance bleue par un lavage à l'eau. Les alcalis le décomposent en oxyde de fer et ferrocyanure. L'ammoniaque le transforme en ferrocyanure ammoniaco-ferrique $(FeCy^6)^3 Fe^2 \left((AzH^3)^6Fe^2\right)$ sous forme d'une poudre violacée que l'ammoniaque décompose à la longue.

Fabrication. — On l'obtient :

a. — En versant peu à peu une solution de ferrocyanure de potassium dans une solution acide de sulfate ferreux. Le précipité blanc grisâtre obtenu est lavé à l'eau, puis bleui, c'est-à-dire transformé en bleu de Prusse, par l'action de l'air ou par addition d'une solution de chlorure de chaux, de chlorate de sodium ou mieux de perchlorure de fer; dans ce dernier cas, l'eau surnageante renferme du chlorure ferreux qui peut être utilisé pour la fabrication d'une nouvelle quantité de bleu de Prusse.

Pour les usages de la peinture, le bleu de Prusse est en général préparé avec du sulfate de fer additionné de sulfate d'alumine,

il se forme, dans ce cas, en même temps que le bleu de Prusse, du ferrocyanure d'aluminium qui reste intimement mélangé dans la masse.

b. — Au moyen des chaux d'épuration épuisées des usines à gaz. Ces résidus, dont on a pu extraire au préalable le soufre (30 p. 100) et l'ammoniaque qu'ils renferment par des lavages successifs au sulfure de carbone et à l'eau, sont traités par de l'eau additionnée d'une petite quantité de soude. Le liquide clair décanté est acidulé par de l'acide chlorhydrique, additionné de sulfate ferreux et le précipité verdâtre obtenu est lavé à l'eau et transformé en bleu de Prusse par oxydation comme précédemment. Il est livré au commerce sous forme de pâte à 30 p. 100 de matière sèche et est employé pour la peinture et la coloration de la pâte à papier.

Ferricyanure de potassium. $(Fe^2Cy^{12})K^6$
(*Prussiate rouge de potasse.*)

Propriétés. — Cristaux rouges, solubles. La chaleur le décompose en cyanogène, azote, carbure de fer et ferrocyanure de potassium. Le chlore le transforme en chlorure de cyanogène, acide cyanhydrique et cyanure ferrique. Un grand nombre d'agents réducteurs et de matières organiques le transforment en ferrocyanure.

Préparation. — On l'obtient par l'action du chlore sur une solution de ferrocyanure; la transformation est complète lorsque la liqueur ne précipite plus en bleu une solution de sel ferrique.

$$2(FeCy^6)K^4 + 2Cl = (Fe^2Cy^{12})K^6 + 2KCl$$

On fait évaporer et, par le refroidissement, le sel cristallise.

Ferricyanure ferreux. $(Fe^2\ Cy^{12})\ Fe^3 + nH^2O$.
(*Bleu de Turnbull.*)

Propriétés. — Précipité bleu. Traité à chaud par le carbonate de sodium, il donne du prussiate jaune de potasse et un précipité d'hydrate ferroso-ferrique.

Préparation. — On l'obtient par l'action du prussiate rouge de potasse sur une solution d'un sel ferreux.

ACIDE ACÉTIQUE. $CH^3 — CO.OH$

Propriétés. — Liquide incolore, solidifiable par le froid en cristaux fusibles à 16°,7. Il bout à 117°,8. $D_{15} = 1,0553$. Il absorbe l'humidité de l'air et se mêle en toutes proportions à l'eau et à l'alcool. Le permanganate de potassium le transforme, à 100°, en eau et acide carbonique ; en solution alcaline, il se forme de l'acide oxalique. Chauffé avec de l'acide sulfurique, il donne de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique. Il s'unit lentement au chlore et au brome pour donner des produits de substitution.

Fabrication. — L'acide acétique s'obtient :

a. — *Par fermentation de l'alcool (vinaigre).* — Dans ce mode de fabrication, l'acide acétique prend naissance par oxydation de l'alcool sous l'influence d'un ferment particulier, le *mycoderma aceti*.

$$C^2H^6O + 2O = C^2H^4O^2 + H^2O$$

Ce ferment peut être facilement obtenu par simple exposition à l'air d'un liquide alcoolique acide, tel qu'un mélange de vin ou de bière et d'acide acétique ou simplement d'une solution, à environ 2 p. 100 d'alcool, additionnée de 1 p. 100 d'acide acétique et d'une petite quantité de phosphates de potassium, de calcium et de magnésium.

Ce ferment est essentiellement aérobie, il fonctionne comme agent de transport de l'oxygène de l'air sur l'alcool. Mais quand, dans une liqueur, l'alcool vient à faire défaut, il peut encore continuer à vivre, quoique plus difficilement, il détermine alors l'oxydation de l'acide acétique et sa transformation en acide carbonique et eau.

$$C^2H^4O^2 + 4O = 2CO^2 + 2H^2O$$

Procédé d'Orléans. — On dispose dans un cellier, dont la tem-

pérature doit être maintenue à 25-30°, une série de tonneaux placés horizontalement, percés de deux trous à leur partie supérieure, l'un pour l'introduction du vin, l'autre pour la circulation de l'air. On introduit dans chacun de ces tonneaux du vin auquel on ajoute un peu de ferment prélevé sur une *mère* en bonne marche et, tous les quinze jours environ, avant que la totalité de l'alcool ne soit transformée en vinaigre, on soutire la moitié du liquide de chaque tonneau que l'on remplace par une égale quantité de vin. L'alcool, non transformé, forme avec les acides qui ont pris naissance des éthers, auxquels les vinaigres obtenus par cette méthode doivent leur arome.

Procédé allemand. — Ce procédé présente sur le précédent l'avantage de déterminer plus rapidement l'acétification des liquides alcooliques.

Dans des tonneaux, de $2^m,50$ à 3 mètres de hauteur, sont entassés des copeaux de hêtre maintenus entre deux doubles fonds percés de trous. Des ouvertures pratiquées au-dessous du double fond inférieur et des tubes traversant le double fond supérieur permettent la circulation de l'air. Le double fond supérieur est en outre percé de nombreux orifices dans chacun desquels est disposée une corde maintenue par un nœud. Par un tube central traversant le fond du tonneau on verse le liquide à acétifier qui, glissant le long des cordes, tombe en minces filets sur les copeaux.

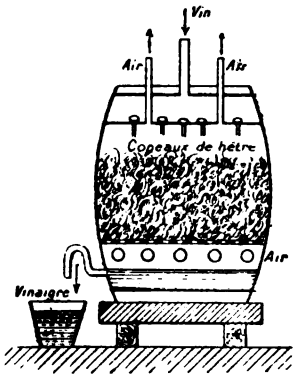


Fig. 202.

Pour la mise en marche, on fait circuler dans le tonneau, pendant quatre à six semaines, cinq à six hectolitres de vin dont l'acétification est d'abord très lente et qui, en outre, acquièrent une odeur de bois très prononcée. Au bout de ce temps, l'opération marche régulièrement et la température s'entretient d'elle-même à 30 ou 40°. A la partie inférieure, on commence alors à recueillir du vinaigre qu'il faut souvent repasser plusieurs fois pour l'acétifier complètement.

Un tonneau ou *générateur* de $2^m,50$ de hauteur peut acétifier, par

mois, environ un hectolitre de vin à 9°. Assez souvent, on emploie, au lieu de vin, des mélanges d'eau et d'alcool, additionnés de vin, de moût de bière, d'extrait de malt, etc.

Dans ce procédé les copeaux de hêtre servent principalement de support au ferment, mais quelquefois, surtout lorsqu'on emploie des liquides riches en matières organiques, il se produit un développement exagéré d'anguillules qui, recouvrant les copeaux d'une matière gélatineuse, empêchent le contact du liquide avec le ferment et déterminent un arrêt dans la fermentation. Il faut alors échauder les copeaux pour tuer les anguillules, mais comme en même temps le ferment se trouve détruit, il faut de quatre à six semaines pour remettre le générateur en pleine marche.

Un autre inconvénient de ce procédé est de donner lieu à des pertes d'alcool de 20 à 25 p. 100. Elles ont toujours pour cause une élévation trop grande de la température dans le générateur et une circulation d'air trop active. On a cherché à y remédier en déterminant la circulation de l'air, non plus de bas en haut, mais de haut en bas, au moyen d'une aspiration par cheminée d'appel plus facile à régler.

Procédé Pasteur. — Dans des cuves plates et peu profondes, fermées par un couvercle, on introduit, sous une épaisseur de 20 à 25 centimètres, de l'eau additionnée de 2 p. 100 d'alcool,

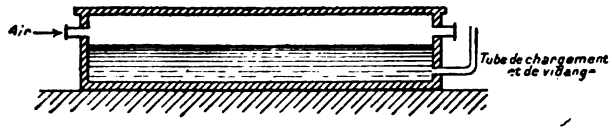


Fig. 203.

et 1 p. 100 de vinaigre et d'un peu de phosphates de potassium, de calcium et de magnésium. Deux orifices pratiqués sur les côtés permettent la circulation de l'air. Pour mettre la cuve en marche on y sème du *mycoderma aceti* qui, après deux ou trois jours, a envahi toute la surface du liquide. La température s'élève à 30-35° et l'acétification est cinq à sept fois plus rapide que par les autres procédés. Par un tube coudé, fixé sur le fond de la cuve, on ajoute chaque jour une quantité d'alcool égale à celle qui a

été acétifiée. On évite ainsi de briser la pellicule de la surface et la seule précaution à prendre est de ne jamais laisser manquer d'alcool le mycoderma qui alors porterait son action sur l'acide acétique qu'il transformerait en eau et acide carbonique.

Une cuve de 1 mètre carré de superficie, contenant 50 à 100 litres de liquide, peut fournir, par jour, cinq à six litres de vinaigre.

Par oxydation de l'alcool au moyen du noir de platine. — Des capsules de porcelaine contenant de l'alcool sont disposées sur des étagères à l'intérieur d'une cage en verre dont la température est maintenue à 30 ou 35°. Au-dessus de chaque capsule est un trépied supportant un verre de montre dans lequel est du noir de platine. L'alcool s'évapore et, au contact du platine, se transforme en acide acétique qui se condense sur les parois de la cage et vient se réunir dans un réservoir placé à la partie inférieure. Un appareil de 40 mètres cubes, avec 17 kilogrammes de noir de platine, transforme par jour 150 litres d'alcool en acide acétique.

Par distillation du bois (*acide pyroligneux*). — Dans les usines de distillation du bois, l'acide acétique s'extrait des liquides aqueux qui se sont condensés dans les réfrigérants et qui, par le repos, se sont séparés des matières goudronneuses avec lesquelles ils étaient mélangés. (Voir page 86.) Ces eaux acides sont d'abord soumises à une distillation dans un alambic en cuivre. Le premier dixième de la distillation est mis de côté pour la fabrication de l'alcool méthylique et le reste constitue l'acide pyroligneux brut.

Cet acide pyroligneux est de couleur jaune brunâtre, d'odeur empyreumatique. Sa densité varie de 1,028 à 1,042. Il renferme une certaine quantité de phénols et de matières goudronneuses. Il est employé dans cet état pour la fabrication de la céruse et de certains acétates impurs.

Pour le purifier, on le sature, dans de grandes cuves, d'abord par de la craie, puis par de la chaux, on laisse poser et le liquide clair est soumis à l'évaporation dans des chaudières; on enlève les matières goudronneuses qui remontent à la surface et bientôt l'acétate de chaux se dé ose. A l'aide de cuillères on enlève le

sel au fur et à mesure de sa formation et on le met égoutter dans des paniers disposés au-dessus de la chaudière. Les dernières eaux mères, évaporées à sec, donnent un acétate très impur qu'on utilise pour la fabrication de l'acétone.

L'acétate de chaux ainsi obtenu et bien égoutté est desséché et soumis à une légère torréfaction sur des grilles disposées au-dessus d'un carneau de cheminée. La majeure partie des matières goudronneuses sont carbonisées et l'on obtient une masse grise, cornée, renfermant 60 p. 100 d'acide acétique, que certaines usines vendent, dans cet état, pour la fabrication de l'acide acétique, sous le nom de pyrolignite de chaux.

Pour en extraire l'acide acétique on le décompose, dans des cornues en fonte, par son poids environ d'acide chlorhydrique étendu de 20 p. 100 d'eau. On chauffe, l'acide acétique distille et est condensé dans un serpentin en cuivre convenablement refroidi. L'attaque du cuivre est nulle si, pendant la distillation, l'afflux régulier des vapeurs ne permet pas à l'air de pénétrer dans le serpentin.

Afin d'éviter la présence de l'acide chlorhydrique dans les produits distillés, on fait en général passer les vapeurs, au sortir de la cornue, dans un petit récipient clos contenant un peu de lait de chaux qui bientôt se trouve transformé en acétate de chaux qui absorbe les vapeurs d'acide chlorhydrique en se transformant en chlorure de calcium. L'acide ainsi obtenu renferme environ 40 p. 100 d'acide acétique et est employé, dans cet état, à divers usages industriels, principalement à la fabrication des acétates d'alumine et de fer et pour diverses opérations de teinture.

L'acide pur est préparé en saturant par du carbonate de sodium l'acide acétique obtenu comme précédemment ou en précipitant une solution de pyrognite de chaux par du carbonate ou du sulfate de sodium. La solution d'acétate de sodium obtenue est évaporée à sec et le résidu est soumis à la fusion afin de détruire toutes les matières étrangères. On redissout ensuite la masse dans de l'eau et on fait cristalliser. Les cristaux d'acétate de sodium sont essorés, puis distillés avec de l'acide sulfurique ordinaire dans des alambics munis d'un serpentin en argent ou en poterie. L'acide acétique ainsi obtenu est à 60 p. 100.

Pour obtenir l'acide acétique *glacial*, on fait fondre l'acétate de sodium, avant de le distiller avec l'acide sulfurique, mais pour le déshydrater complètement, il faut le faire congeler à plusieurs reprises et éliminer chaque fois les portions restées liquides.

Enfin, l'acide acétique chimiquement pur est obtenu par une dernière rectification de l'acide acétique cristallisable en présence de permanganate de potassium.

ACÉTATES MÉTALLIQUES

Acétates neutres $CH^3 - CO.OM'$.
Acétates acides $(CH^3 - CO.OM')(CH^3 - CO.OH)$.

Certains acétates neutres peuvent s'unir avec une ou plusieurs molécules d'un hydrate ou d'un oxyde métallique pour former des acétates basiques.

Les acétates neutres sont généralement solubles dans l'eau et l'alcool; chauffés avec de l'acide sulfurique, ils donnent de l'acide acétique et, avec un mélange d'acide sulfurique et d'alcool, ils dégagent de l'éther acétique.

Chauffés avec de l'acide arsénieux ils répandent l'odeur du cacodyle.

La chaleur rouge les décompose :

Si le carbonate du métal est stable, il se produit de l'acétone.

$$(CH^3 - CO.O)^2Ba = CH^3 - CO - CH^3 + CO^3Ba$$

Si le métal est facilement réductible, de l'acide acétique se dégage.

Si l'acétate est difficilement décomposable par la chaleur il se forme du méthane.

Les acétates s'obtiennent par l'action de l'acide acétique sur les oxydes ou les carbonates métalliques, ou par double décomposition, au moyen des acétates de plomb, de calcium ou de baryum et du sulfate de la base dont on veut préparer l'acétate.

Acétate d'aluminium $(C^2H^3O^2)^6Al^2$

Sel déliquescent, incristallisable. Par ébullition ou par évaporation à l'air de ses dissolutions, il donne naissance à des acétates

basiques insolubles dans l'eau. C'est sur cette propriété qu'est basé son emploi comme mordant en teinture.

L'acétate et le pyrolignite d'alumine sont obtenus dans l'industrie en saturant par de la chaux de l'acide pyroligneux brut ou rectifié, à 4 ou 5° Baumé. On laisse poser et la liqueur décantée, marquant 7 ou 8° Baumé, est précipitée par une solution d'alun additionnée d'un peu de carbonate de sodium. Il se forme un dépôt de sulfate de calcium et la liqueur surnageante est livrée au commerce à 10° Baumé.

Pour ses usages en teinture l'acétate d'alumine doit être complètement exempt de fer.

Acétate d'ammonium. $(C^2H^3O^2)\ AzH^4$

Sel très soluble. Par évaporation de sa solution, il se transforme en sel acide. La chaleur le décompose en acétamide, ammoniaque et acide acétique.

Acétate d'argent. $(C^2H^3O^2)\ Ag$.

Cristaux peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante. On l'obtient au moyen de l'acétate de sodium et du nitrate d'argent.

Acétate de baryum. $(C^2H^3O^2)^2Ba$

Cristaux brillants solubles dans l'eau (8 p. 100 à froid, 96 p. 100 à l'ébullition).

Acétate de calcium. $(C^2H^3O^2)^2Ca$

Sel soluble dans l'eau (23 p. 100 à froid) ; peu soluble dans l'alcool.

Acétate de chrome.

On l'obtient par double décomposition au moyen de l'acétate de plomb et de l'alun de chrome. Il est employé comme mordant.

Acétate cuivrique. $(C^2H^3O^2)^2 Cu + H^2O$

Cristaux vert bleuâtre, solubles dans l'eau (7 p. 100 à froid, 20 p. 100 à l'ébullition); solubles dans l'alcool (7 p. 100).

Il est anhydre à 140°; vers 260° il perd de l'acide acétique et à 270° il donne des vapeurs blanches d'acétate cuivreux.

Le *vert-de-gris*, qui est un mélange de plusieurs acétates basiques, s'obtient en faisant macérer des lames de cuivre avec du marc de raisin dont l'alcool, en s'oxydant, donne de l'acide acétique qui attaque le cuivre, ou en arrosant du cuivre avec du vinaigre chaud.

Le vert de Schweinfurt, mélange d'acétate et d'arsénite de cuivre, s'obtient en ajoutant à une solution bouillante de 4 parties d'acide arsénieux dans 50 parties d'eau, 5 parties de verdet délayé dans l'eau. Il est employé, comme matière colorante, dans la fabrication des papiers peints.

Acétate ferreux. $(C^2H^3O^2)^2 Fe$

Aiguilles incolores, très solubles dans l'eau.

Par exposition à l'air il se transforme en acétates ferriques basiques insolubles. C'est sur cette propriété qu'est basé son emploi comme mordant en teinture et en impression.

Le pyrolignite et l'acétate de fer s'obtiennent dans l'industrie par l'action de l'acide pyroligneux brut ou rectifié sur de la ferraille. Le produit décanté est livré au commerce à 11 ou 14° Baumé. Il est souvent mélangé à du sulfate de fer.

Acétate de plomb. $(C^2H^3O^2)^2 Pb + 3 H^2O$

Sel facilement cristallisable, soluble dans l'eau (66 p. 100 à froid, 200 p. 100 à l'ébullition). L'acide carbonique de l'air le décompose lentement.

On l'obtient dans l'industrie en saturant par de la litharge de l'acide acétique rectifié à 7° B. On décante la liqueur claire qui doit être légèrement acide, on l'évapore jusqu'à 32° B., puis on l'introduit dans des cristallisoirs où le sel se dépose en petits cristaux incolores.

Le pyrolignite de plomb est obtenu en saturant par de la litharge de l'acide pyroligneux et faisant évaporer jusqu'à ce que la liqueur chaude marque 83° B. Par le refroidissement le tout se prend en une masse jaune opaque.

L'*extrait de Saturne*, ou monoacétate triplombique ($C^2H^3O^2$) (OH) Pb, 2PbO, s'obtient en faisant digérer une solution d'acétate de plomb avec de l'oxyde de plomb.

Acétate de potassium. $C^2H^3O^2.K$

Cristaux blancs, solubles dans l'eau (190 p. 100 à froid, et 800 p. 100 à l'ébullition) et dans l'alcool (30 p. 100 à froid, 50 p. 100 à l'ébullition). On le rencontre dans la sève des végétaux. Sa solution, soumise à l'évaporation avec de l'acide acétique, donne des cristaux déliquescents d'acétate acide de potassium qui à 200° se décomposent en dégageant de l'acide acétique cristallisable.

Acétate de sodium. $C^2H^3O^2,Na + 3H^2O$

Cristaux anhydres dans l'air sec. Solubilité dans l'eau 28 p. 100 à froid, 204 p. 100 à l'ébullition ; solubles dans l'alcool (45 p. 100 à froid). On utilise sa chaleur latente de fusion pour le chauffage des wagons. Le sel cristallisé est fondu à 80° dans des boîtes métalliques qu'on abandonne ensuite au refroidissement; à 59° le sel commence à se solidifier en dégageant sa chaleur latente de fusion et la température reste constante pendant tout le temps de sa solidification.

Acétate de zinc. $(C^2H^3O^2)^2Zn + 3H^2O$

Cristaux très solubles dans l'eau.

ANHYDRIDE ACÉTIQUE. $\left.\begin{matrix} CH^3 - CO \\ CH^3 - CO \end{matrix}\right\rangle O$

Liquide bouillant à 138°, insoluble dans l'eau qui le transforme rapidement en acide acétique.

On l'obtient en faisant bouillir pendant une heure au réfrigérant ascendant un mélange de 3 parties d'acétate de sodium fondu

et 1 partie d'oxychlorure de phosphore. Il se forme du chlorure d'acétyle qui réagit sur l'excès d'acétate de sodium. On distille et rectifie.

CHLORURE D'ACÉTYLE. $CH^3 — CO.Cl$

Liquide bouillant à 55°, décomposable par l'eau en acides acétique et chlorhydrique.

On l'obtient en ajoutant peu à peu 8 parties d'acétate de sodium fondu à 5 parties d'oxychlorure de phosphore refroidi à 0°, puis distillant et recueillant ce qui passe de 55 à 60°.

ACÉTAMIDE. $CH^3 — CO.AzH^2$

Cristaux solubles dans l'eau et l'alcool, fusibles à 78°, bouillant à 222°. Ses sels sont décomposables par l'eau.

On l'obtient par distillation sèche de l'acétate d'ammonium ou en chauffant à 120° un mélange d'acétate d'éthyle et d'ammoniaque.

ACÉTONITRILE. $CH^3 — CAz$

(*Cyanure de méthyle.*)

Liquide incolore, bouillant à 82°. D = 0,8018.

On l'obtient par distillation d'un mélange de cyanure de potassium et de sulfométhylate de potassium ou de sulfate de méthyle, ou par distillation d'un mélange d'acétate d'ammonium et d'anhydride phosphorique.

Acétonitrile nitré. $CH^2(AzO^2) — CAz$

(*Acide fulminique.*)

On ne connaît que ses dérivés métalliques ou fulminates.

Fulminates. $CM^2(AzO^2) — CAz$. — Ils sont peu stables et détonent violemment par la chaleur ou le choc.

Les fulminates d'argent et de mercure s'obtiennent par l'action de l'alcool sur une solution du métal dans l'acide nitrique en

excès; les autres fulminates, par ébullition du métal très divisé avec de l'eau et du fulminate de mercure.

Fulminate de mercure. $CHg(AzO^2)$ — CAz. — Aiguilles solubles dans l'eau bouillante et l'ammoniaque. Il détone par le choc avec formation d'oxyde de carbone, d'azote et de vapeur de mercure.

On l'obtient en dissolvant 1 partie de mercure dans 12 parties d'acide azotique et ajoutant 11 parties d'alcool à 85°, on chauffe au bain-marie et, par le refroidissement, le fulminate cristallise.

Il est employé pour la confection des capsules de fusils qui en renferment 15 à 20 milligrammes.

ACIDE PROPIONIQUE. $CH^3 — CH^2 — CO,OH$

Liquide bouillant à 141,5-142°. D = 0,9904. Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther. Le chlorure de calcium le sépare de ses solutions aqueuses.

On l'obtient par l'action de la potasse ou de l'acide sulfurique étendu sur le propionitrile.

$$C^2H^5.CAz + 2H^2O = C^2H^5 — CO.OH + AzH^3$$

Il peut être préparé en grande quantité par distillation, avec de l'acide sulfurique, du propionate de sodium obtenu par évaporation des lessives alcalines ayant servi au lavage des produits légers de la distillation des goudrons résultant de la pyrogénation de la colophane.

PROPIONATES MÉTALLIQUES

Les propionates sont en général très solubles dans l'eau. Plusieurs d'entre eux sont sirupeux ou difficilement cristallisables.

ACIDES BUTYRIQUES. $C^4H^8O^2$

ACIDE BUTYRIQUE NORMAL. $CH^3 — CH^2 — CH^2 — CO.OH$

Propriétés. — Liquide incolore, d'odeur de beurre rance, bouillant à 160°,4, soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool, l'éther. $D_{4} = 0,9601$. Les sels très solubles le séparent de sa solution aqueuse.

L'acide butyrique se rencontre dans le beurre à l'état de butyrine.

Il prend naissance dans la fermentation des hydrates de carbone et des glucoses qui, suivant la nature des ferments, se transforment, soit directement en acide butyrique, soit indirectement en passant d'abord à l'état d'acide lactique, avec production d'acide carbonique et d'hydrogène,

$$C^6H^{12}O^6 = 2C^3H^6O^3$$
$$2C^3H^6O^3 = C^4H^8O^2 + 2CO^2 + 4H$$

il se forme en outre des proportions variables d'acides acétique, propionique, valérique.

Fabrication. — On introduit dans des tonneaux défoncés par le haut, disposés dans une chambre maintenue à la température de 25 à 30°, 100 parties d'eau, 15 parties d'amidon transformé en empois, 0,1 partie de malt, 5 parties de petit lait et 1 partie de fromage pourri ou mieux de viande hachée. Tous les deux jours on agite la masse qu'on sature par de la craie. Après quelques semaines on porte le tout à l'ébullition, on filtre, on précipite par le carbonate de sodium, on filtre de nouveau et on évapore. Le butyrate de sodium obtenu est décomposé par de l'acide sulfurique. L'acide butyrique, mis en liberté, surnage et est purifié par distillation.

BUTYRATES MÉTALLIQUES

Les butyrates sont cristallisables, solubles et, à l'état humide, répandent en général une odeur de beurre rance.

On les obtient par l'action de l'acide sur les oxydes ou les les carbonates métalliques ou par double décomposition.

ACIDE ISOBUTYRIQUE. $(CH^3)^2 = CH - CO,OH$

Liquide bouillant à 155°,5. $D_0 = 0,9697$.

On le rencontre, en mélange avec l'acide valérique, à l'état de dissolution dans les essences de résine. Ses sels sont solubles et cristallisables.

ACIDES VALÉRIQUES. $C^5H^{10}O^2$

ACIDE VALÉRIQUE NORMAL OU PROPYLACÉTIQUE
$CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CO,OH$

Liquide bouillant à 184-185° ($h = 736$). $D_0 = 0,9577$. Il est peu soluble dans l'eau.

On le rencontre dans le goudron animal, le vinaigre de bois et dans les produits de la décomposition des corps gras par la vapeur surchauffée.

On l'obtient par oxydation de l'alcool amylique normal.

ACIDE ISOPROPYLACÉTIQUE. $(CH^3)^2 = CH - CH^2 - CO,OH$
(*Acide valérique ordinaire.*)

Propriétés. — Liquide d'odeur désagréable, bouillant à 178°. $D_0 = 0,9470$. Il agit sur la lumière polarisée ou est inactif, suivant qu'il provient d'un alcool amylique actif ou inactif. Il se dissout dans 30 parties d'eau et sa solution aqueuse bout à 99,8-100°.

Il existe dans la racine de valériane d'où l'on peut l'extraire par distillation avec de l'eau.

Préparation. — On l'obtient par distillation d'un mélange de

1 partie d'alcool amylique, 3 parties d'acide sulfurique, 1 partie d'eau et d'une bouillie formée d'un mélange de 2 parties et demie de bichromate de potassium et 4 parties et demie d'eau. Le produit distillé est saturé par du carbonate de sodium, évaporé et le valérate de sodium obtenu est distillé avec de l'acide sulfurique.

On peut encore l'extraire des essences de résine. On traite l'essence par de la lessive de soude qu'on fait ensuite évaporer. Le sel de sodium obtenu est distillé avec de l'acide sulfurique. L'acide obtenu est transformé en sel de calcium qu'on fait cristalliser, puis qu'on décompose par de l'acide chlorhydrique. Par distillations fractionnées on le sépare de l'acide butyrique avec lequel il est mélangé.

VALÉRATES MÉTALLIQUES

Ils sont presque tous solubles dans l'eau et l'alcool.

Ils possèdent un mouvement gyratoire quand on les projette sur l'eau. Secs ils sont inodores ; humides ils possèdent l'odeur de l'acide valérique. Ils sont onctueux au toucher.

Les acides minéraux les décomposent en mettant en liberté de l'acide valérique qui vient nager à la surface.

On les obtient par saturation directe de l'acide valérique.

Valérate d'ammonium. $C^5H^9O^2$ (AzH^4)

Cristaux déliquescents, très solubles dans l'eau et l'alcool. On l'obtient par saturation de l'acide valérique par le gaz ammoniac.

Valérate de baryum. $(C^5H^9O^2)^2$ Ba + 2 H^2O

Cristaux très solubles dans l'eau (100 p. 100 à + 20°), peu solubles dans l'alcool absolu.

Valérate de calcium. $(C^5H^9O^2)^2$ Ca + H^2O

Cristaux très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool absolu.

Valérate ferrique.

On l'obtient sous forme d'un précipité rouge brique par double décomposition au moyen du valérate de sodium et du chlorure ferrique. Il est employé en médecine.

Valérate de zinc $(C^5H^9O^2)^2Zn$

On l'obtient en saturant l'acide étendu d'eau par du carbonate de zinc ; on filtre bouillant, le sel, par le refroidissement, se dépose sous forme de paillettes nacrées, solubles dans 40 parties d'eau froide et 50 parties d'eau bouillante. Il est employé en médecine.

Le valérate de zinc, préparé avec l'acide valérique extrait des essences de résine, se présente sous forme d'une poudre blanche plus soluble à froid qu'à chaud.

ACIDES CAPROIQUES. $C^6 H^{12} O^2$

ACIDE CAPROIQUE NORMAL. $CH^3 — CH^2 — CH^2 — CH^2 — CH^2 — CO.OH$

Liquide d'odeur de sueur, bouillant à 204-205° ($h = 0,738$), peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. $D_{10} = 0,9294$. L'acide azotique le transforme en acides succinique et acétique.

On l'obtient par saponification de l'huile de coco ou de la partie la plus liquide du beurre de vache ; on isole le savon par addition de sel marin, puis on le soumet à la distillation avec de l'acide tartrique ou sulfurique étendu.

On obtient ainsi un mélange d'acides caproïque, caprylique et, dans le cas de l'emploi du beurre de vache, d'acides butyrique et caprique dont on isole l'acide caproïque en mettant à profit la différence de solubilité des sels de baryum de ces divers acides. Ses sels alcalins sont très solubles dans l'eau, les autres sont peu solubles.

ACIDES HEPTYLIQUES. $C^7H^{14}O^2$

ACIDE HEPTYLIQUE NORMAL

$CH^3 — CH^2 — CH^2 — CH^2 — CH^2 — CH^2 — CO.OH$

(*Acide œnanthylique.*)

Huile incolore, bouillant à 223-224°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, solidifiable par le froid en cristaux fusibles à — 10°. $D_{16} = 0,9208$.

Par oxydation il donne des acides succinique et propionique.

On le rencontre dans les alcools de maïs et de riz.

Il se forme par oxydation de l'alcool heptylique normal, de l'œnanthol, ou par l'action de l'acide azotique sur le diamyle, l'huile de ricin, la paraffine, la cire de Chine, ou le blanc de baleine.

Ses sels sont en général cristallisables et peu solubles dans l'eau, ceux des métaux alcalins sont très solubles et incristallisables.

ACIDE CAPRYLIQUE. $C^8H^{16}O^2$

Lames cristallines, fusibles à 16-17°. Il bout à 236°. Il est peu soluble dans l'eau bouillante (0,25 p. 100), soluble dans l'alcool et l'éther.

On l'extrait de l'huile de coco. Après avoir saponifié l'huile par de la potasse, on distille le savon avec de l'acide sulfurique étendu et on sature le produit distillé par de la baryte. Par évaporation il se dépose du capryláte de baryum. On le redissout dans l'eau, on le décompose par de l'acide chlorhydrique, l'acide caprylique remonte à la surface et est rectifié.

Les caprylates alcalins sont seuls solubles dans l'eau, les autres sont peu ou point solubles.

ACIDE PÉLARGONIQUE. $C^9H^{18}O^2$

Huile solidifiable par le froid en cristaux fusibles à + 10°, bouillant à 260°, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

On l'obtient, en même temps que de l'acide acétique, par oxydation, au moyen de l'acide nitrique étendu, de la méthylnonylacétone de l'essence de rue.

On le rencontre dans les produits d'oxydation des acides oléique, choloïdique et stéarolique au moyen de l'acide azotique.

Les pélargonates, à l'exception des pélargonates alcalins, sont peu solubles dans l'eau et l'alcool.

ACIDE CAPRIQUE. $C^{10}H^{20}O^2$

Masse cristalline, d'odeur de bouc, un peu soluble dans l'eau bouillante d'où elle se dépose, par le refroidissement, en paillettes cristallines, solubles dans l'alcool et l'éther. Il fond à 28-30°.

On le rencontre, à l'état de caprate d'amyle, dans les résidus de distilleries passant au delà de 132°. Pour l'extraire de ces produits, on les saponifie par de la potasse, on distille et le résidu, qui est constitué par du caprate de potassium est décomposé par un acide. On le purifie par cristallisation de son sel de baryum et on le fait cristalliser par addition d'eau à sa solution alcoolique.

Ses sels sont en général peu solubles dans l'eau froide.

ACIDE MYRISTIQUE. $C^{14}H^{28}O^2$

Cristaux fusibles à 53-54°, bouillant à 248° ($h = 100^{mm}$). Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant et l'éther.

On l'extrait du beurre de coco, du beurre de vache, du blanc de baleine et surtout des noix de muscade qui renferment de la

myristine facile à extraire par l'éther bouillant. Ses sels alcalins sont seuls solubles dans l'eau.

ACIDE PALMITIQUE. $C^{16}H^{32}O^2$

Cristaux fusibles à 62°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther, distillables vers 340° en s'altérant. Maintenu en fusion à l'air, il s'oxyde lentement.

On le rencontre dans le blanc de baleine, la cire du Japon et dans la plupart des huiles et graisses végétales et animales, d'où on peut l'extraire en les transformant en savon de plomb qu'on traite par l'éther qui dissout l'oléate de plomb ; le résidu insoluble, décomposé par un acide, fournit un mélange d'acides gras solides d'où l'on extrait l'acide palmitique par des cristallisations dans l'alcool.

On l'obtient, *industriellement*, par l'action de la chaleur sur l'acide oléique en présence de potasse en excès.

$$C^{18}H^{34}O^2 + 2KOH = C^{16}H^{31}KO^2 + C^2H^3KO^2 + H^2$$

On chauffe dans une marmite de fonte un mélange de 1 partie et demie d'acide oléique et 2 parties et demie de potasse caustique à 43° B. Quand le savon formé est sec on continue de chauffer, des gaz se dégagent et, quand la température a atteint 420°, on coule rapidement la masse dans de l'eau qu'on porte à l'ébullition. Le palmitate de potassium surnage, on le recueille et on le décompose par de l'acide sulfurique. L'acide obtenu est brun et fond à 50-55°. On le purifie par distillation.

Il est employé pour la fabrication des bougies.

Ses sels alcalins sont solubles dans l'eau et cristallisables dans l'alcool, les autres sont insolubles.

ACIDE LINOLÉIQUE. $C^{18}H^{28}O^2$

Huile altérable à l'air, soluble dans l'alcool et l'éther. D_{14} = 0,9206. L'acide nitrique le transforme en acide subérique et matières

résineuses ; sous l'influence des vapeurs nitreuses il ne fournit pas d'isomère solide.

On l'obtient en traitant le savon de plomb de l'huile de lin par de l'éther qui dissout le linoléate de plomb qu'on décompose ensuite par l'hydrogène sulfuré.

Ses sels alcalins sont seuls solubles dans l'eau.

A l'air, l'acide ou ses sels se transforment en acide *oxylinoléique* $C^{16} H^{26} O^{5}$, masse visqueuse que les acides, les alcalis ou la chaleur colorent en rouge.

ACIDE MARGARIQUE. $C^{17}H^{34}O^{2}$

Cristaux fusibles à 59°8, solubles dans l'alcool et l'éther.

Il n'existe pas dans les corps gras naturels.

On l'obtient par l'action de la potasse alcoolique sur le cyanure de cétyle ou par oxydation de l'acétone $C^{19} H^{38} O$.

Ses sels sont insolubles, ceux de potassium et de sodium sont seuls solubles dans l'eau.

ACIDE STÉARIQUE. $C^{18}H^{36}O^{2}$

Aiguilles fusibles à 69°2, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther.

L'acide azotique le transforme en acides subérique, pimélique, adipique, succinique, caprique, etc. L'acide sulfurique froid le dissout sans l'altérer, à chaud il se forme un acide fusible à 44°

On le rencontre dans la plupart des corps gras naturels.

Ses sels alcalins sont seuls solubles dans l'eau.

ACIDE OLÉIQUE. $C^{18}H^{34}O^{2}$

Liquide huileux, très altérable, solidifiable à + 4° en une masse

cristalline fusible à + 14°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. A l'air il s'oxyde rapidement.

Par distillation sèche il fournit divers acides gras et surtout de l'acide sébacique.

Chauffé à 260° avec un excès de potasse il se transforme en palmitate et acétate de potassium avec dégagement d'hydrogène.

$$C^{18}H^{34}O^2 + 2KOH = C^{16}H^{31}KO^2 + C^2H^3KO^2 + H^2$$

L'acide sulfurique le dissout sans l'altérer.

L'acide nitrique concentré le transforme en acides $C^n H^{2n} O^2$ et $C^n H^{2n-4} O^2$; les vapeurs nitreuses en acide élaïdique.

A l'état de glycéride, il constitue la partie liquide de la plupart des corps gras naturels.

On l'obtient industriellement, comme produit secondaire, dans la fabrication des bougies. Pour le purifier on le refroidit pour déterminer la solidification des acides gras solides avec lesquels il est mélangé et on transforme la partie liquide en savon de plomb, qu'on dissout dans l'éther et qu'on décompose ensuite par un acide.

Les oléates alcalins sont solubles dans l'eau, les autres sont insolubles dans l'eau et solubles dans l'alcool et l'éther. Ils sont très altérables et s'oxydent au contact de l'air.

ACIDE ÉLAIDIQUE. $C^{18}H^{34}O^2$

Lames nacrées, fusibles à 41-45°, solubles dans l'alcool. A 65° il absorbe rapidement l'oxygène de l'air.

On l'obtient par l'action des vapeurs nitreuses sur l'acide oléique.

Ses sels alcalins sont seuls solubles dans l'eau.

ACIDE ARACHIQUE. $C^{20}H^{40}O^2$

Paillettes brillantes, fusibles à 77°, très peu solubles dans l'alcool à 90°, solubles dans l'alcool anhydre et l'éther.

Il se forme par l'action de la potasse fondante sur l'acide érucique.

On l'obtient en saponifiant l'huile d'arachide par une solution alcoolique de potasse ; par le refroidissement il se dépose de l'arachate de potassium qu'on essore, puis qu'on décompose par de l'acide chlorhydrique. On le purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant.

ACIDE BÉNIQUE. $C^{22}H^{44}O^2$

Aiguilles fusibles à 76°, solubles dans l'alcool.

Il existe dans l'huile de ben et l'huile de moutarde noire.

ACIDE ÉRUCIQUE. $C^{22}H^{42}O^2$

Aiguilles fusibles à 33°, solubles dans l'alcool et l'éther. L'acide azoteux le transforme en un isomère, l'acide brassidique, fusible à 60°.

On le rencontre dans l'huile de moutarde blanche, et l'huile de pépins de raisin.

ACIDE CÉROTIQUE. $C^{27}H^{54}O^2$

Cristaux fusibles à 78°, non distillables, solubles dans l'alcool et l'éther.

Il existe dans la cire de Chine à l'état de cérotate de céryle.

FABRICATION DES ACIDES GRAS

Les acides gras sont obtenus, industriellement, par saponification des corps gras (suifs ou graisses), au moyen de la chaux ou de l'acide sulfurique.

Saponification calcaire. — On introduit dans un autoclave en cuivre 2,000 kilogrammes de suif, 1,000 litres d'eau et de la chaux, sous forme de lait de chaux, dans la proportion de 2 à 3 p. 100 du poids du corps gras. Par un tube plongeant jusqu'au

fond de l'appareil, on envoie d'abord de la vapeur à 4 atmosphères, puis, quand cette pression est atteinte, on y fait arriver de la vapeur à 8 atmosphères, provenant d'un générateur spécial. On maintient cette pression pendant huit heures. Malgré la faible quantité de chaux employée, qui est insuffisante pour saturer la totalité des acides gras, la saponification s'effectue d'une façon complète, ce qui semble résulter d'une décomposition qu'éprouve le savon calcaire au fur et à mesure de sa formation, sous l'influence de la haute température à laquelle il est porté ; il paraît se former un savon basique qui réagit sur les corps gras de la même manière que la chaux. Enfin l'eau doit également intervenir dans la réaction comme pouvant, à une température suffisamment élevée, déterminer la décomposition des corps gras.

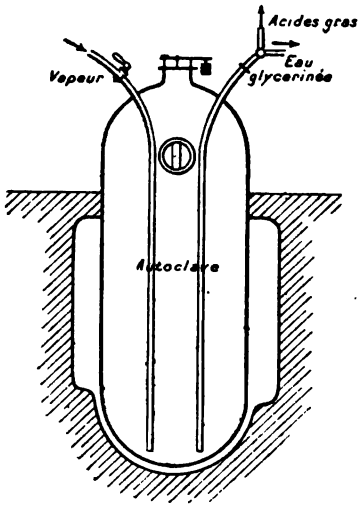


Fig. 204.

L'opération terminée, on laisse refroidir le mélange jusqu'à 130° et, avec la pression existant encore dans l'appareil, on refoule, par un tube plongeant jusqu'au fond de la chaudière et muni d'un robinet à deux voies, d'abord l'eau chargée de glycérine dans un bassin spécial, puis, par la deuxième voie du robinet, les acides gras, mélangés de savon calcaire, dans un bassin doublé de plomb rempli d'eau acidulée d'acide sulfurique en quantité suffisante pour saturer toute la chaux.

On fait bouillir le mélange en y envoyant de la vapeur, il se forme du sulfate de calcium et les acides gras, mis en liberté, remontent à la surface. On les décante, puis on les envoie dans un second bassin doublé de plomb où on les soumet à un premier lavage à l'acide sulfurique à 20° B., puis à un lavage à l'eau bouillante.

Saponification sulfurique. — Ce procédé est surtout employé

pour le traitement des matières grasses de qualité inférieure, telles que les graisses provenant du dégraissage des laines, les graisses d'os, l'huile de palme, etc...

Les matières grasses, chauffées à 115-120° dans une chaudière en fonte munie d'un agitateur, sont additionnées de 3 à 4 p. 100 d'acide sulfurique. Les acides gras, ainsi que la glycérine, sont transformés en dérivés sulfonés, mais, dans la pratique, les résultats ne sont pas aussi nets et une partie de la glycérine et de l'acide oléique se trouvent détruits avec formation de matières goudronneuses et dégagement d'acide sulfureux. Au bout d'une demi-heure, on fait tomber le mélange dans de l'eau de façon à obtenir une solution à 30° B. ; on fait bouillir cinq ou six heures pour achever la saponification, on enlève les matières goudronneuses, puis on soumet le tout à un lavage à l'eau bouillante dans un grand bassin divisé en trois compartiments par des

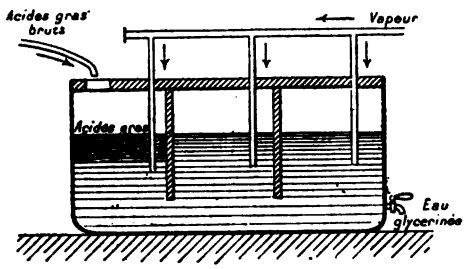


Fig. 205.

cloisons verticales. Sous l'influence de l'eau à 100°, les acides sulfogras sont décomposés, les acides gras remontent à la surface de l'eau du premier compartiment, tandis que l'eau, chargée d'acide sulfurique et tenant la glycérine en dissolution, s'écoule au dehors après avoir abandonné, dans les deux derniers compartiments, les acides gras entraînés. A l'aide d'un robinet on décante la couche d'acides gras. Ces acides, fortement colorés en noir, sont purifiés par distillation dans un courant de vapeur surchauffée.

Distillation des acides gras. — Les acides gras desséchés et portés dans un réchauffeur à la température de 250-300°, sont introduits dans l'appareil distillatoire. Par un serpentin percé de

trous ou un tube terminé par une pomme d'arrosoir, on y envoie de la vapeur d'eau surchauffée à 250-300°. La distillation s'effectue et les produits volatils, après avoir traversé un vase de sûreté

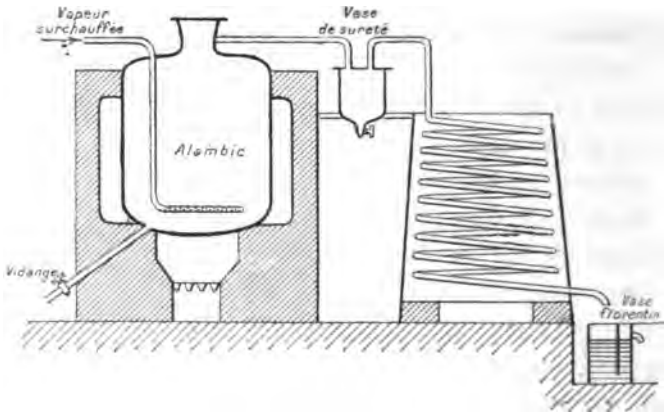


Fig. 206.

destiné à recueillir la matière grasse projetée, sont envoyés dans un serpentin maintenu à une température de 50 à 60°, afin d'éviter la solidification des acides gras condensés qu'on recueille dans un récipient florentin où s'effectue leur séparation d'avec l'eau.

La température de la distillation ne doit pas dépasser 300°, car déjà à cette température les acides gras commencent à s'altérer et se colorent en jaune.

L'opération terminée, on ouvre le robinet de vidange de la cornue et on en extrait un liquide noir, qui, par le refroidissement, se prend en une masse dure et cassante. Ce résidu, sous le nom de *goudron de bougies*, sert à préparer des enduits imperméables et à fabriquer du gaz d'éclairage.

Au lieu de cornues cylindriques on se sert aussi de cornues elliptiques ou sphériques en fonte, chauffées par la chaleur perdue du foyer servant à surchauffer la vapeur. Dans le but de fractionner les produits de la distillation, les vapeurs sont envoyées dans une série de tubes en U refroidis par un courant d'eau et les produits condensés sont recueillis à la base de chaque tube dans un récipient spécial.

Après chaque distillation le résidu, comme dans l'appareil précédent, est évacué par un robinet de vidange.

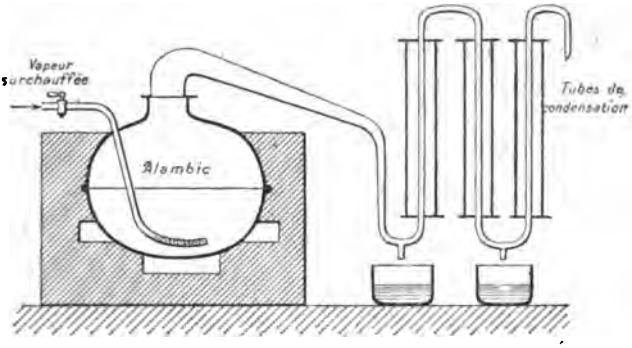


Fig. 207.

Dans l'appareil de Knab et Poisat, les acides gras, préalablement chauffés à 250-300°, sont introduits dans la chaudière par un entonnoir muni d'un flotteur qui en règle l'admission de façon à maintenir leur niveau constant. La chaudière plonge dans un

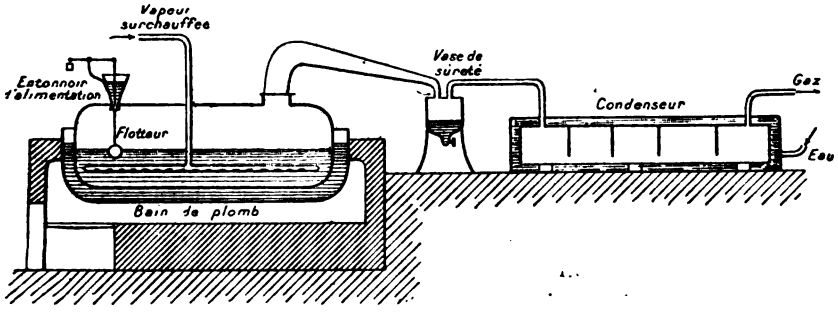


Fig. 208.

bain de plomb fondu ; la vapeur surchauffée est envoyée dans l'appareil par un serpentin percé de trous et les produits distillés, après avoir traversé un vase de sûreté, sont condensés dans une caisse en cuivre munie de cloisons séparatrices, où s'effectue leur fractionnement.

Séparation des acides gras solides de l'acide oléique. — Les acides gras, obtenus par l'une ou l'autre des méthodes précédentes, sont coulés dans des moules rectangulaires en fer-blanc disposés, les uns au-dessus des autres, sur des tringles en fer maintenues par

des traverses en bois. Ces moules sont disposés de telle sorte que les acides gras qui arrivent par une rigole dans le moule supérieur, s'écoulent par une échancrure latérale dans les moules inférieurs.

Par le refroidissement les acides gras cristallisent. Au bout de douze heures, on les retire des moules, on introduit les pains dans des sacs en laine et on les soumet à l'action d'une presse hydraulique. La majeure partie de l'acide oléique s'écoule à froid.

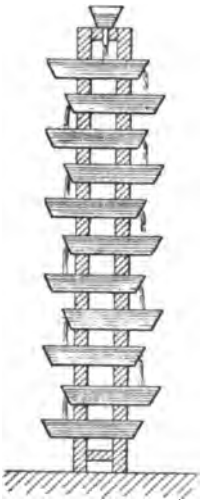


Fig. 209.

La pression terminée, on extrait les pains de la presse, on les enferme dans des étreindelles en crin et on les soumet, dans une presse hydraulique horizontale, à une seconde pression à chaud, à 35 ou 40°, entre des plaques creuses en tôle dans lesquelles, à l'aide d'un tube de caoutchouc ou d'un tube en métal articulé, on fait circuler de la vapeur. Les dernières portions d'acide oléique sont éliminées et l'on retire de la presse des gâteaux d'acides gras, blancs, durs et secs qu'on ébarde sur les bords où, par suite d'une pression incomplète, ils présentent une nuance jaunâtre.

Pour achever leur purification et les débarrasser de la petite quantité de chaux qu'ils renferment, on les fait fondre avec de l'eau additionnée de 1/2 p. 100 d'acide sulfurique ou d'acide oxalique; on laisse poser, puis on les soumet à un dernier lavage à l'eau pure.

Quant à l'acide oléique, on l'abandonne dans des cuves disposées dans une cave fraîche. Par le refroidissement une certaine quantité d'acides gras solides se déposent, on soutire l'acide oléique liquide et le résidu, après avoir été égoutté, est ajouté aux acides gras de l'opération suivante.

L'acide oléique provenant de la saponification calcaire est assez pur, mais celui provenant de la saponification sulfurique est toujours fortement altéré, chargé de matières goudronneuses et présente une nuance foncée.

Applications. — Les acides gras solides sont employés pour la fabrication des bougies, quant à l'acide oléique il est utilisé dans

la fabrication des savons mous et pour l'ensimage des laines.

FABRICATION DES SAVONS

On donne le nom de *savons* aux sels des acides gras proprement dits (acides oléique, stéarique, palmitique.....).

Les savons alcalins sont solubles dans l'eau, mais insolubles dans l'eau salée ; les autres sont insolubles dans l'eau.

Les savons à base de soude sont durs, les savons à base de potasse sont mous.

Savons marbrés de Marseille.

On les obtient par saponification au moyen de lessives caustiques de soude obtenues par lessivage de la soude brute Leblanc, d'un mélange d'huiles d'olive de basse qualité (huile de ressences, de pulpes....) et d'huiles de graines (huiles d'arachide, de sésame, de pulghère...).

Préparation des lessives. — Les lessives employées sont de deux sortes : les lessives *douces* et les lessives *salées*.

Les *lessives douces* s'obtiennent par lessivage, dans des bassins en tôle munis d'un double fond percé de trous et recouvert de paille ou de mâchefer, d'un mélange, fait à la pelle, de 4 parties de soude brute grossièrement concassée et 1 partie de chaux éteinte en poudre. La température de l'eau ne doit pas dépasser 25 à 30°. Une température plus élevée faciliterait l'opération, mais déterminerait la dissolution d'une trop forte proportion de sulfures alcalins.

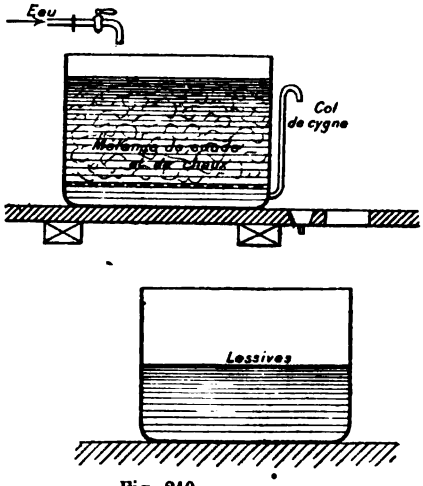


Fig. 210.

Au commencement la lessive marque 20 à 25° B. et, à la fin, environ 1/2 à 1° B. Par un col de cygne ces lessives s'écoulent dans une rigole munie de tubulures permettant de les envoyer, suivant leur concentration, dans l'un ou l'autre des bassins disposés au-dessous.

Les *lessives salées* sont obtenues de la même façon, en ajoutant du sel marin au mélange de soude et de chaux. Mais, comme le sel contenu dans ces lessives n'a d'autre but que de rendre le savon insoluble et n'est pas absorbé, les mêmes lessives peuvent servir presque indéfiniment. Il suffit, lorsqu'elles ont cédé tout leur alcali, de les employer telles quelles pour le lessivage de la soude brute. Ce n'est que lorsqu'elles deviennent trop chargées de sels (sulfate de sodium, sulfure de sodium), qu'elles sont rejetées ou utilisées pour l'extraction de la glycérine.

Les lessives salées marquent en général 23 à 30° B. et renferment 10 à 15 p. 100 de chlorure de sodium et 12 à 16 p. 100 de soude.

Empâtage. — L'empâtage se fait dans de grandes chaudières en tôle d'une contenance de 100 à 200 hectolitres, revêtues intérieurement d'une couche de ciment. Ces chaudières sont munies à leur base d'un serpentin de vapeur et d'un robinet, dit robinet d'*épinage*, destiné à faire écouler les lessives épuisées dans un petit bassin en ciment, communiquant avec une citerne, d'où une pompe les reprend pour les faire rentrer dans la fabrication.

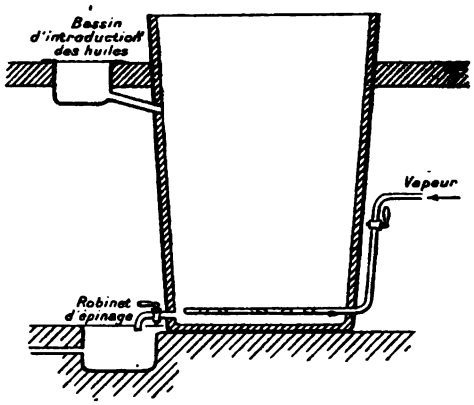


Fig. 211.

à
l'
h
tr
ta
L
el
P
di
fe
g

in
p
I
t
d
l
c

l
t
l

et que, même après une ébullition prolongée, le degré de la lessive alcaline ne varie plus. On s'assure en outre que la cuite est terminée en pressant entre les doigts quelques grains de savon qui doivent y former des écailles minces, sèches et brillantes.

Madrage. — Le madrage a pour but tout à la fois de gonfler les grains de savon pour leur permettre de se souder les uns aux autres et de répartir uniformément dans la masse le savon de fer qui devra former la marbrure.

On ajoute peu à peu au savon des lessives salées de plus en plus faibles, quelquefois même, vers la fin, de l'eau pure et, pendant tout le temps, on agite le savon avec des rables en bois. L'opération doit être surveillée avec soin. Si en effet la proportion d'eau ajoutée est trop considérable, le savon tend à se *liquider* et abandonne le savon de fer qui vient se réunir à la partie inférieure et produit une marbrure inégale ; si, au contraire, la quantité d'eau ajoutée est trop faible, le savon de fer se répartit mal dans toute la masse et il en résulte un savon cassant, à marbrure tachetée. Aussi, dès que le savon a acquis la consistance voulue et que le grain, tout en conservant sa forme, est devenu demi-transparent, on procède au levage.

Levage de la cuite. — A l'aide de poches en tôle d'une contenance de 5 à 6 litres, fixées à l'extrémité d'un long manche en bois, on puise le savon dans la chaudière et on le verse dans une rigole en bois qui le conduit dans de grands bassins plats en maçonnerie ou *mises*, où on le laisse refroidir et se solidifier. Le savon se sépare de la lessive, remonte à la surface et, dès que la croûte supérieure a acquis une résistance suffisante pour supporter le poids d'un homme, on la racle de façon à la débarrasser de toutes les rugosités qui la recouvrent. Quelques jours après, on découpe le savon en gros pains à l'aide d'un grand couteau qu'on y enfonce verticalement et que deux hommes font mouvoir en le tirant avec une chaîne.

Découpage du savon en briques. — Vingt à trente jours, suivant la saison, après que la cuite a été coulée dans les mises, le savon

a acquis assez de fermeté pour pouvoir être débité en *briques*. Par un orifice inférieur de la mise on fait écouler la lessive et les pains de savon sont portés sur une table où, à l'aide d'un fil de fer, on les partage en parallélipipèdes allongés de $0^m,50$ de longueur, sur $0^m,08 \times 0^m,10$ de base.

Trempage. — Les briques, une fois découpées, sont disposées verticalement dans une mise que l'on remplit d'eau salée. Le savon durcit et, au bout de quinze à vingt jours, on peut l'emballer dans des caisses après l'avoir laissé sécher quelques heures à l'air. Toute sa surface apparaît recouverte de marbrures bleues mais qui, peu à peu, disparaissent par suite d'une oxydation du savon de fer au contact de l'air. Cette croûte blanche qui recouvre les briques augmente d'épaisseur avec le temps et constitue le *manteau du savon*.

Le savon de Marseille renferme en moyenne :

Matière grasse.	60 à 62 p. 100
Soude et sels divers.	8 à 10 —
Eau	32 à 28 —

Savon blanc de Marseille.

Ce savon est préparé comme le savon marbré de Marseille, mais avec des lessives de soude non sulfurées et sans addition de sulfate de fer à l'empâtage. Lorsque après le dernier bouillage la saponification est complète, au lieu de lever la cuite, alors que les grains de savon, devenus transparents, ont encore conservé leur forme, on continue à ajouter des lessives salées faibles ou de l'eau pure jusqu'à ce que tout le savon soit *liquidé* et se présente sous la forme d'une masse bien homogène au-dessous de laquelle se réunit la lessive salée. On laisse poser 12 ou 18 heures; les savons de fer et d'alumine et toutes les matières étrangères se déposent à la partie inférieure et le savon apparaît sous forme d'une masse translucide jaune d'or. On enlève l'écume qui s'est formée à la surface et on puise le savon à l'aide de poches en fer pour le couler dans les mises. On vide la chaudière jusqu'à ce qu'on soit arrivé au savon noir qu'on utilise pour la fabrication du savon marbré.

Les mises dans lesquelles on coule le savon blanc n'ont qu'une hauteur de $0^m,10$, correspondant à l'épaisseur d'une brique et sont revêtues intérieurement de feuilles de papier. Au bout de quelques jours le savon est solidifié, on le découpe en briques et on l'emballe dans des caisses. Il présente à l'intérieur une nuance jaune qui disparaît avec le temps; le savon est alors d'un blanc uniforme.

Savons par empâtage.

Ces savons se distinguent des savons de Marseille en ce que, par le fait même de leur fabrication, la lessive épuisée et la glycérine, provenant de la décomposition des corps gras, restent incorporées dans la masse.

On introduit dans des chaudières en tôle, chauffées en général à feu nu, les corps gras (huile de palme, de coco, oléine, huiles d'extraction, suifs d'os, etc...) avec la quantité de lessive de soude nécessaire pour en effectuer la saponification complète; au bout de huit à douze heures l'opération est terminée et on coule le savon dans des mises de forme cubique, formées de planches épaisses réunies entre elles par des tirants en fer. On brasse la pâte jusqu'à ce qu'il se forme une pellicule à sa surface, puis on la laisse se solidifier. Au bout de quelques jours on démonte la mise et on découpe le savon, soit en briques, soit en petits pains du poids de 500 grammes qu'on moule dans une matrice en bronze gravée intérieurement.

Ces savons, suivant leur mode de fabrication, peuvent renfermer des proportions d'eau très variables, de 40 à 60 et 70 p. 100.

Les savons à l'huile de palme sont jaunes, ceux aux huiles d'extraction ou au suif d'os sont de nuance brune ou verdâtre. On peut également obtenir des imitations de savons marbrés en délayant dans la pâte, au moment de sa coulée dans les mises, de l'outremer ou de l'ocre qui, restant incorporés dans la masse, y produisent des marbrures bleues ou rouges. Enfin ces savons sont encore quelquefois additionnés de silicate de soude qui augmente leur pouvoir détersif.

Savon de résine.

Ce savon est obtenu en ajoutant à du savon de suif liquidé une certaine quantité d'une solution alcaline de résine, préparée en projetant dans de la lessive de soude bouillante de la résine en poudre. Les deux savons étant bien mélangés, on les coule dans des mises.

Ce savon, étant soluble dans les eaux chargées de sel marin, est surtout employé pour effectuer des savonnages dans l'eau de mer.

Savons de toilette.

Ces savons sont obtenus avec des matières grasses de première qualité. Il importe en effet que le savon ne possède pas d'odeur désagréable qu'on serait obligé de masquer par l'emploi d'une proportion plus grande de parfum.

Les corps gras employés sont, pour les savons blancs, le suif de mouton, la graisse de porc, l'huile d'olive, l'huile de coco ; pour les savons jaunes, l'huile de palme.

La saponification s'effectue comme celle des savons blancs de Marseille en éliminant, avec des lessives salées, les lessives épuisées et la glycérine. Le savon est ensuite liquidé et coulé dans des mises. Pour obtenir des savons colorés, on incorpore dans la masse, soit du vermillon, de l'ocre, de la terre de Sienne ou plus généralement, des solutions de couleurs d'aniline.

Le savon, une fois obtenu, est débité, au moyen d'une machine spéciale, en minces copeaux qu'on fait sécher, puis qu'on broie avec une essence odorante. Pour rendre la pâte homogène, on l'introduit dans un cylindre en tôle dans lequel pénètre un piston qui comprime le savon et le force à passer à travers un petit orifice, pratiqué sur le fond du cylindre, par lequel il s'échappe en forme de boudin. On en façonne ensuite de petits pains qu'on moule au moyen d'une presse à levier.

Pour parfumer les savons de toilette communs on se contente d'ajouter l'essence à la pâte de savon au moment de sa coulée dans les mises.

Les *savons en poudre* s'obtiennent en pilant dans un mortier du savon parfumé, débité en copeaux. Après sa complète dessiccation on le passe à travers un tamis.

Les *savons transparents* ou *savons à la glycérine* sont préparés en chauffant dans une chaudière un mélange de savon desséché et de glycérine. Lorsque la masse est devenue fluide et homogène on la coule dans des moules où elle se solidifie en conservant sa transparence.

Savons mous.

Les savons mous s'obtiennent par saponification des corps gras au moyen de lessives de potasse. Les corps gras employés sont les huiles de lin, d'œillette, de cameline (huiles chaudes), quelquefois on emploie, pendant l'été, des huiles de colza ou de l'acide oléique qui donnent au savon une consistance plus grande.

On fait bouillir dans des chaudières, généralement chauffées à feu nu, le corps gras avec des lessives faibles de potasse et on ajoute, à plusieurs reprises, des lessives de plus en plus concentrées jusqu'à ce que la saponification soit complète. On continue l'ébullition pour évaporer l'excès d'eau et lorsqu'un petit échantillon de la masse, déposé sur une plaque de verre, présente, après son refroidissement, la consistance voulue, on coule le savon dans des tonneaux pour le livrer au commerce. Ce savon est brun et, observé sous une mince épaisseur, doit présenter une certaine transparence.

Les *savons verts* sont obtenus en incorporant dans la masse une certaine quantité de sulfate d'indigo.

Les savons mous sont l'objet de fraudes nombreuses qui consistent en des additions de gélatine, de fécule, de silicate de soude, etc.

ACIDES DIATOMIQUES

ACIDE CARBONIQUE. $CO\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$

L'acide carbonique peut être considéré comme l'acide correspondant au glycol inconnu $CH^2\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$. Il n'a pu être isolé à l'état de liberté. La décomposition des carbonates, par les acides ou la chaleur, fournit toujours de l'anhydride carbonique CO^2.

CARBONATES MÉTALLIQUES

Carbonates neutres $CO\left\langle\begin{matrix}OM'\\OM'\end{matrix}\right.$

Carbonates acides $CO\left\langle\begin{matrix}OM'\\OH\end{matrix}\right.$

Les carbonates neutres sont insolubles dans l'eau, à l'exception des carbonates alcalins et de lithium, ils sont insolubles dans l'alcool. Les bicarbonates alcalins sont peu solubles dans l'eau.

La chaleur, surtout en présence d'un courant de vapeur, les décompose à l'exception de ceux des métaux alcalins et de baryum.

Ils font effervescence avec les acides en dégageant de l'anhydride carbonique.

ANHYDRIDE CARBONIQUE. $CO = O$ ou CO^2

Etat naturel. — L'anhydride carbonique se rencontre dans l'air, en dissolution dans les eaux naturelles et, à l'état de carbonates métalliques, dans le sol.

Propriétés. — Gaz incolore, inodore, de saveur aigrelette. $D_e = 1,529$; poids du litre = 1 gr. 9774. Il n'entretient pas la combustion et ne brûle pas. Il est irrespirable, mais non toxique.

Il se liquéfie à 0° sous une pression de 30 atmosphères ou, à – 70°, sous une pression de 4 à 6 atmosphères.

L'eau en dissout environ son volume à la température ordinaire et la quantité de gaz dissous croit à peu près proportionnellement avec la pression.

A 1300°, il se dissocie partiellement en oxygène et oxyde de carbone.

Il trouble l'eau de chaux en formant du carbonate de calcium, qu'un excès de gaz redissout. Les alcalis et terres alcalines l'absorbent facilement s'ils sont humides, mais sont sans action sur lui s'ils sont complètement privés d'eau.

Le phosphore, l'hydrogène, le silicium, le charbon, le fer, le zinc le réduisent à l'état d'oxyde de carbone à des températures plus ou moins élevées.

Les parties vertes des plantes, sous l'influence de la lumière, le décomposent en produisant de l'oxygène, les rayons les plus réfrangibles sont ceux dont l'action est la moins énergique.

Modes de formation. — L'anhydride carbonique se forme :

Par la combustion du charbon en présence d'un excès d'air;

Par la respiration des hommes et des animaux ;

Dans un grand nombre de fermentations.

Par la décomposition des carbonates par les acides ou par la chaleur ;

Par la distillation sèche d'un grand nombre de matières organiques.

On le prépare dans les laboratoires en décomposant du carbonate de calcium par de l'acide chlorhydrique.

$$CO^3Ca + 2HCl = CO^2 + CaCl^2 + H^2O$$

On se sert de l'appareil Deville employé pour la préparation de l'hydrogène (p. 14).

L'un des flacons renferme du marbre concassé disposé au-dessus d'une couche de fragments de porcelaine. L'autre flacon contient de l'acide chlorhydrique étendu d'un tiers de son volume d'eau.

En ouvrant le robinet l'acide pénètre dans le premier flacon, réagit sur le calcaire et de l'anhydride carbonique se dégage. En fermant le robinet, le gaz refoule l'acide dans le second flacon; l'attaque du calcaire se trouve suspendue, mais l'appareil est toujours prêt à servir.

Fabrication. — On l'obtient dans l'industrie :

a. — Par la décomposition du carbonate de calcium sous l'influence de la chaleur dans un four à cuve ou four à chaux.

Le four est fermé à sa partie supérieure par une cloche en fonte et le mélange gazeux, renfermant 25 à 30 p. 100 d'anhydride carbonique, est aspiré au moyen d'une pompe. Pour le purifier, on

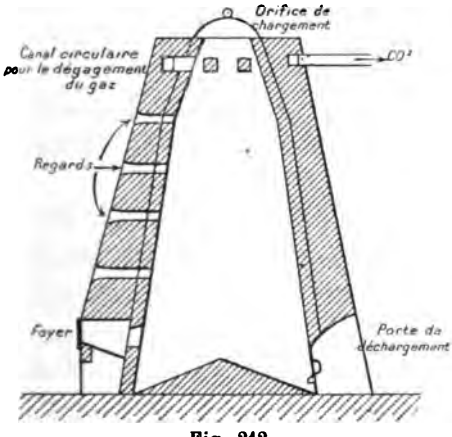


Fig. 212.

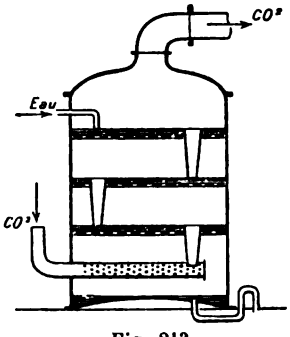


Fig. 213.

lui fait traverser un laveur dans lequel on fait arriver un courant d'eau que la pression même du gaz maintient en couche mince à la surface d'une série de plaques perforées, munies de tuyaux de trop-plein par lesquels l'eau s'écoule.

Il importe surtout dans cette fabrication d'éviter la formation, dans les foyers, d'oxyde de carbone qui rendrait le gaz délétère.

b. — Par la calcination du carbonate de calcium dans des cornues en présence de vapeur d'eau qui facilite sa décomposition.

c. — Par la combustion du coke ou du charbon de bois en présence d'un excès d'air.

d. — Par la décomposition des carbonates de calcium ou de magnésium par l'acide sulfurique ; c'est le procédé employé pour la fabrication des eaux gazeuses artificielles. Le gaz, avant d'être comprimé dans l'eau, traverse un cylindre rempli de bicarbonate de sodium destiné à le débarrasser des traces d'acides étrangers qu'il aurait pu entraîner.

Anhydride carbonique liquide. — A 0°, sous la pression de

30 atmosphères, ou à, —70°, sous la pression de 4 à 6 atmosphères, l'anhydride carbonique se liquéfie en un liquide incolore, mobile, bouillant à — 99°. $D_0 = 0,947$.

Par son évaporation rapide il produit un froid considérable suffisant pour amener la congélation d'une partie de la masse qui se présente alors sous la forme de neige très légère, fusible à — 65°. Mélangé à de l'éther il détermine, dans le vide, un abaissement de température inférieur à — 100°

On l'obtient *industriellement :*

a. — Par compression de l'anhydride carbonique, à la température ordinaire, au moyen d'une pompe dont le piston est recouvert d'une couche de mercure.

b. — Par compression du gaz, refroidi à — 70 ou — 80° au moyen d'acide sulfureux ou de chlorure de méthyle. La pression dans les appareils ne dépasse pas alors 6 ou 8 atmosphères.

L'acide carbonique liquide est conservé dans des cylindres en fer forgé de 10 litres de capacité, timbrés à 250 atmosphères. A la température de 55°, la pression dans ces récipients ne dépasse pas 74 atmosphères. Ces 10 litres d'anhydride carbonique liquide représentent 4500 litres d'anhydride carbonique gazeux.

Il a reçu diverses applications. On s'en sert pour comprimer l'acier fondu pendant son refroidissement dans les moules, comme force motrice pour les pompes à incendie ou les torpilles et pour la production de basses températures par son évaporation, soit seul, soit mélangé à de l'éther.

OXYDE DE CARBONE. $(CO)''$

Propriétés. — Gaz incolore, inodore, toxique. $D_0 = 0,968$, poids du litre = 1 gr. 254. Refroidi à — 29° et comprimé à 300 atmosphères, il se liquéfie par sa détente. Il est très peu soluble dans l'eau. Il n'entretient pas la combustion. Il brûle à l'air avec une flamme bleue en produisant de l'anhydride carbonique.

C'est un réducteur énergique.

Une solution chlorhydrique ou ammoniacale de chlorure cui-

vreux l'absorbe rapidement et peut fournir une combinaison cristallisée répondant à la formule $5\ Cu^2\ Cl^2\ 3\ CO + 8\ H^2O$.

Modes de formation. — L'oxyde de carbone se forme :

Par la combustion du charbon en présence d'une quantité insuffisante d'oxygène.

Par l'action du charbon au rouge sur l'anhydride carbonique ou les carbonates.

$$C + CO2 = 2CO$$

Par l'action de la vapeur d'eau sur le charbon au rouge.

$$C + H^2O = CO + H^2$$

Par la distillation sèche d'un grand nombre de composés organiques.

On le prépare en chauffant avec précaution 1 partie de ferrocyanure de potassium pulvérisé avec 8 à 10 parties d'acide sulfurique, ou en chauffant de l'acide sulfurique avec de l'acide oxalique.

$$CO.OH - CO.OH = CO^2 + CO + H^2O$$

L'acide carbonique est absorbé au moyen d'une solution de soude caustique.

Fabrication. — Dans l'industrie, l'oxyde de carbone, employé comme combustible, est obtenu par combustion incomplète du charbon dans des appareils appelés *gazogènes*. Le gaz, une fois produit, est conduit dans les fours où sa combustion s'effectue en présence de la quantité d'air nécessaire pour le transformer en acide carbonique.

Le pouvoir calorifique du carbone pur étant de 8080 calories, celui de l'oxyde de carbone de 2403 calories, au point de vue du nombre de calories, il y a donc toujours avantage à brûler directement du carbone et non de l'oxyde de carbone.

Mais, au point de vue de la *température de combustion*, il n'en est plus de même.

Cette température peut être exprimé par la formule :

$$t = \frac{PC}{pc}$$

dans laquelle P est le poids du combustible, C sa chaleur spécifique, p le poids des produits de la combustion et c leur chaleur spécifique.

Dans l'oxygène pur, comme agent comburant, on a :

Pour le carbone : $t = 10015°$
Pour l'oxyde de carbone : $t = 6950°$

Dans l'air (mélange d'oxygène et d'azote) comme agent comburant on trouve :

Pour le carbone : $t = 2716°$
Pour l'oxyde de carbone : $t = 2967°$

Or, comme l'air est le seul agent comburant industriel employé, il y a donc avantage, au point de vue de la température à obtenir, à faire usage d'oxyde de carbone. Mais il est à observer que les nombres précédents sont purement théoriques et que leur valeur, dans la pratique, se trouve considérablement modifiée par la température initiale des produits de la combustion et de l'air, par la composition chimique du combustible qui, renfermant de l'hydrogène, donnera, outre l'oxyde de carbone, des carbures d'hydrogène et de l'hydrogène libre, par la présence de la vapeur d'eau, par les pertes de chaleur inhérentes aux appareils.

Les conditions les plus avantageuses se trouvent réalisées en alimentant les fours avec de l'air chaud et utilisant l'oxyde de carbone dès sa sortie du gazogène, avant son refroidissement.

Gazogènes à grilles. — La combustion du charbon a lieu par arrivée libre de l'air sous la grille. Les combustibles employés sont le coke ou le charbon de bois et leur hauteur sur la grille doit être d'au moins un mètre, de façon à permettre à l'acide carbonique produit de se transformer en oxyde de carbone par suite de son passage à travers une masse suffisante de coke incandescent. Par des ouvreaux placés sur le côté on fait tomber les cendres et le mâchefer.

L'oxyde de carbone se dégage par un orifice supérieur pour se rendre directement dans les fours.

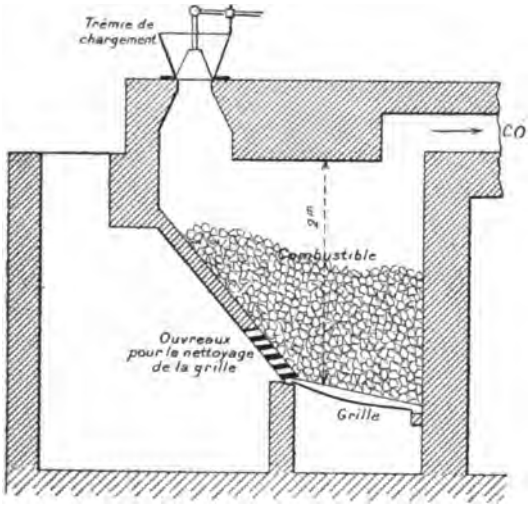


Fig. 214.

Gazogènes sans grille. — Les combustibles employés, qui peuvent être impurs, sont mélangés d'une proportion convenable de fon-

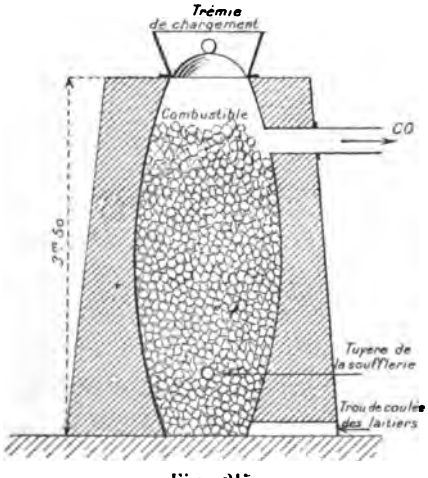


Fig. 215.

lants tels que : calcaire, dolomie, silicates ou oxydes de fer et de manganèse. Ces fondants ont pour but de transformer les cendres

en laitiers qui, par un trou *de coulée*, sont évacués au dehors. La combustion dans ces gazogènes est entretenue par une soufflérie.

Chambres Siemens de récupération de chaleur. — L'oxyde de carbone produit dans les gazogènes, et l'air destiné à sa combustion sont en général, avant leur inflammation, fortement chauffés, ce qui permet de réaliser une économie considérable sur le combustible, et d'obtenir en même temps une température plus élevée.

A cet effet le four est disposé au-dessus de deux chambres en

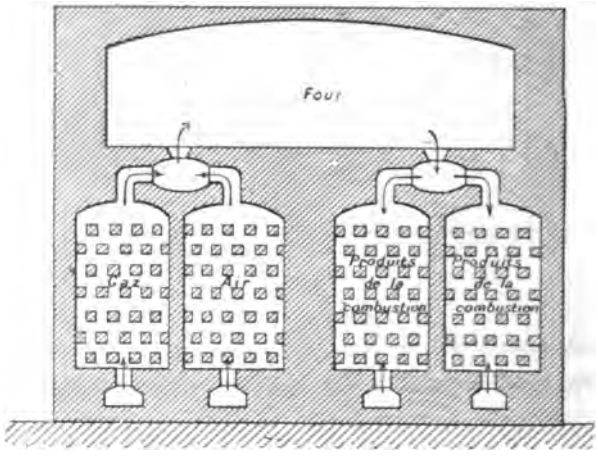


Fig. 216.

maçonnerie divisées chacune en deux compartiments remplis de briques laissant entre elles des intervalles libres.

L'air et le gaz arrivent séparément, par les deux compartiments de l'une des chambres, s'enflamment à leur entrée dans le four et les produits de la combustion, avant de se rendre dans la cheminée traversent les deux compartiments de la deuxième chambre, dont ils échauffent les briques. Toutes les heures, au moyen de valves, on renverse le courant gazeux et on fait arriver le gaz et l'air par les compartiments de la deuxième chambre où, par suite de leur contact avec les briques chaudes, leur température, au moment de leur inflammation, se trouve portée à 400 ou 500°.

OXYCHLORURE DE CARBONE. $COCl^2$

(Acide chlorocarbonique ou gaz phosgène.)

Gaz incolore, d'odeur suffocante, liquéfiable à + 8°,2. D = 3,42, poids du litre = 4gr,43. L'eau en dissout environ deux volumes et le décompose.

On l'obtient en faisant passer un mélange de chlore et d'oxyde de carbone dans un tube de verre de 40 centimètres de longueur, rempli de noir animal en morceaux. La température du tube s'élève et il faut le refroidir.

OXYSULFURE DE CARBONE. CO.S

(Sulfure de carbonyle.)

Gaz incolore, d'odeur particulière. D = 2,104, poids du litre = 2gr,69. Il est soluble dans son volume d'eau, très soluble dans l'alcool et les hydrocarbures. Il possède une réaction légèrement acide et brûle avec une flamme bleue. La potasse, imbibée d'alcool, l'absorbe rapidement.

Il se forme par l'action de l'oxyde de carbone sur la vapeur de soufre.

On l'obtient par la décomposition, en présence d'eau, de l'acide sulfocyanique,

$$AzCSH + H^2O = AzH^3 + CO.S$$

ou en ajoutant, peu à peu, du sulfocyanure de potassium à un mélange refroidi de 5 volumes d'acide sulfurique et 4 volumes d'eau.

ACIDE SULFOTHIOCARBONIQUE. $CS\begin{cases}SH\\OH\end{cases}$

Les sels de potassium de ses éthers acides ou *xanthates* de potassium $CS\begin{cases}SR'\\OK\end{cases}$ s'obtiennent par l'action du sulfure de carbone sur une solution de potasse caustique dans l'alcool que l'on veut éthérifier.

Ils sont solubles dans l'eau et l'alcool. Chauffés ils se décomposent en anhydride carbonique, sulfure de carbone, huile sulfurée, sulfure métallique et charbon. Traités par l'acide chlorhydrique, ils donnent l'éther xantique $CS\left\langle\begin{matrix}SR'\\OH\end{matrix}\right.$.

Les xanthates des métaux lourds sont insolubles, blancs ou jaunes, et s'obtiennent par double décomposition.

Les éthers xanthiques ou éthers neutres de l'acide sulfothiocarbonique $CS\left\langle\begin{matrix}SR'\\OR'\end{matrix}\right.$ s'obtiennent par l'action des iodures ou bromures alcooliques sur les xanthates alcalins.

ACIDE SULFODITHIOCARBONIQUE. $CS\left\langle\begin{matrix}SH\\SH\end{matrix}\right.$

(*Acide sulfocarbonique ordinaire.*)

Liquide huileux, rouge-brun, facilement décomposable.

Il se forme par l'action de l'acide chlorhydrique sur les sulfocarbonates alcalins.

Les *sulfocarbonates* alcalins et alcalino-terreux s'obtiennent par agitation d'une solution d'un sulfure métallique avec du sulfure de carbone. L'acide carbonique de l'air les décompose en carbonate, hydrogène sulfuré et sulfure de carbone.

Le *sulfocarbonate de potassium*, employé en viticulture contre le phylloxera, est obtenu par l'action directe du sulfure de carbone sur un solution concentrée de sulfure de potassium.

Le sulfure de potassium est préparé, soit par réduction du sulfate de potassium par le charbon, soit par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une lessive de potasse caustique. Sa solution à 40 ou 43° Baumé est agitée, en vase clos, avec du sulfure de carbone en excès; la combinaison s'effectue avec dégagement de chaleur. Après repos suffisant, on soutire le sulfocarbonate obtenu, c'est un liquide rouge foncé, marquant 40 à 42° Baumé et renfermant 15 à 16 p. 100 de sulfure de carbone.

Etendu d'eau et introduit dans le sol il se décompose lentement en hydrogène sulfuré et carbonate de potassium qui agit comme engrais.

ANHYDRIDE SULFODITHIOCARBONIQUE. CS = S ou CS^2

(Bisulfure de carbone.)

Propriétés. — Liquide incolore, d'odeur désagréable lorsqu'il est impur, d'odeur éthérée lorsqu'il est pur, bouillant à 46°,2. $D_{10} = 1,279$.

Ses vapeurs sont très denses.

Il est très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool absolu et l'éther. Il dissout un grand nombre de corps tels que l'iode, le brome, le soufre (37,15 p. 100 à + 15°), le phosphore, les corps gras, le camphre, le caoutchouc. Il forme avec l'eau un hydrate cristallisé qui prend naissance lorsqu'on le filtre à l'air. C'est un agent sulfurant des plus énergiques, il transforme presque tous les oxydes en sulfures. Il brûle dans l'air avec une flamme bleue en produisant de l'acide sulfureux et de l'anhydride carbonique. Dans le bioxyde d'azote, il brûle avec une flamme éblouissante. Avec les alcalis, il forme des sulfocarbonates $CS\left\langle\begin{matrix}SM'\\SM'\end{matrix}\right.$, avec la potasse alcoolique du xanthate de potassium $CS\left\langle\begin{matrix}SC^2H^5\\OK.\end{matrix}\right.$

Fabrication. — Le sulfure de carbone s'obtient par l'action de la vapeur de soufre sur le charbon de bois chauffé au rouge vif.

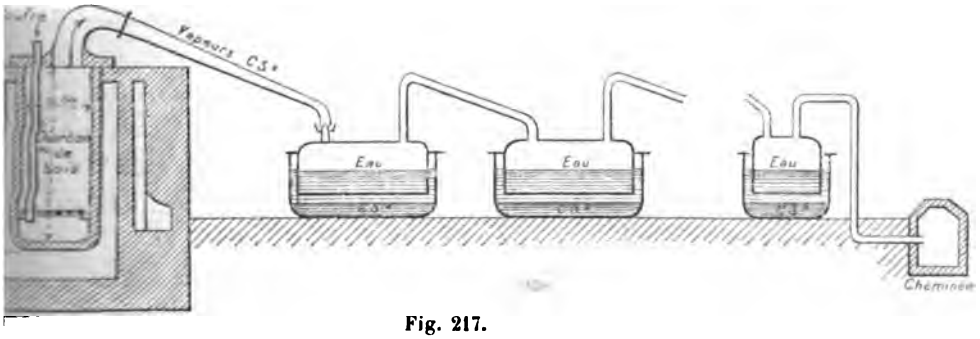


Fig. 217.

L'appareil se compose d'un four, à double enveloppe de flamme, dans lequel sont disposées quatre cornues en terre réfractaire.

Ces cornues sont fermées par un couvercle traversé par un tube vertical qui vient déboucher au-dessous d'une grille maintenue par un rebord de la cornue et destinée à supporter le charbon. Le couvercle de chaque cornue porte en outre deux autres orifices : l'un, sur lequel est adapté un tube coudé en fonte pour le dégagement des vapeurs, l'autre, plus large, fermé par une plaque mobile, sert à l'introduction du charbon dans la cornue.

L'appareil étant chargé, on lute avec de l'argile le couvercle de chaque cornue et, quand toute la masse de charbon est portée au rouge, on introduit du soufre, successivement dans chaque cornue, toutes les quatre ou cinq minutes par portions de 200 grammes à la fois. Après chaque addition le tube d'introduction est aussitôt bouché avec un tampon d'argile. Le soufre en vapeur, traversant la masse de charbon incandescent, donne naissance à du sulfure de carbone qui, par un tube en tôle adapté au col de cygne de chaque cornue, va se rendre dans les appareils de condensation.

Ceux-ci se composent d'une série de cloches renversées, en tôle ou en zinc, plongeant dans des caisses remplies d'eau. Ces cloches communiquent les unes avec les autres par des tubes auxquels elles sont reliées par des joints hydrauliques. Le sulfure de carbone condensé se réunit sous l'eau et se trouve ainsi à l'abri de toute évaporation.

Par la réaction du soufre sur le charbon de bois, il se forme, outre le sulfure de carbone, une certaine quantité d'hydrogène sulfuré. La production de ce gaz est due à l'action du soufre sur l'hydrogène que le charbon renferme ; d'un autre côté une proportion assez notable des gaz du foyer, pénétrant dans les cornues par suite de leur porosité, il en résulte que les vapeurs de sulfure de carbone sont toujours accompagnées de gaz non condensables qui les entraînent partiellement et en rendent la condensation assez difficile.

Lors de la mise en marche, les appareils étant remplis d'air, les gaz sont perdus pendant quelque temps dans l'atmosphère, mais plus tard on peut, sans inconvénient, les brûler dans la cheminée.

Toutes les quatre heures le charbon consumé dans les cornues doit être remplacé.

A cet effet, quelque temps après avoir suspendu l'introduction du soufre dans les cornues, on remplit complètement d'eau les caisses de condensation. On ouvre les orifices de chargement des cornues, et on les remplit de charbon. Dès que ce charbon est porté au rouge, on remonte l'appareil, on recommence l'introduction du soufre dans les cornues et, en même temps, on vide en partie les caisses de condensation de façon à rétablir dans les cloches l'espace libre nécessaire à la circulation des gaz et des vapeurs. On évite ainsi, pendant *l'arrêt*, toute rentrée d'air dans l'appareil.

Le sulfure de carbone, réuni dans les condensateurs, renferme de 12 à 15 p. 100 de soufre en dissolution ; pour le purifier, on le distille dans un grand alambic en tôle chauffé à la vapeur par un

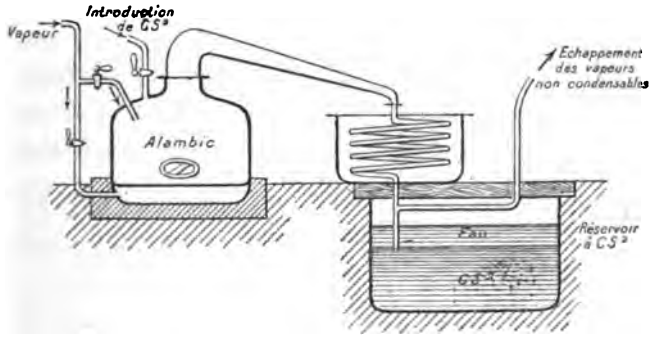


Fig. 218.

double fond en maçonnerie. Les vapeurs sont condensées dans un serpentin refroidi dont l'extrémité plonge dans l'eau du réservoir où se réunit le sulfure. Un petit tube, fixé latéralement à la base du serpentin, au-dessus du niveau de l'eau, permet d'envoyer au loin l'air et les gaz non condensables. La distillation terminée, on chasse les dernières portions de sulfure par un courant de vapeur. On peut alors ouvrir le trou d'homme placé à la base de l'alambic et y pénétrer pour en retirer le soufre qui s'est déposé.

Le rendement est de 90 à 95 de sulfure de carbone pour 100 de soufre.

Dans cette fabrication il importe d'observer que le sulfure de carbone émettant, à la température ordinaire, des vapeurs denses

susceptibles d'aller s'enflammer à de très grandes distances, il est indispensable de toujours le manier et le conserver sous l'eau.

Applications. — Le sulfure de carbone est employé pour l'extraction des corps gras, la préparation des alcaloïdes, l'extraction du soufre de ses minerais, la séparation du phosphore rouge du phosphore blanc, la vulcanisation du caoutchouc, la fabrication des sulfocarbonates et des sulfocyanures, la destruction des insectes nuisibles.

AMIDES CARBONIQUES

Acide carbamique. $CO\left\langle\begin{matrix}OH\\AzH^2\end{matrix}\right.$

Il n'a pu être obtenu, à l'état de liberté. Il se forme, à l'état de carbamate d'ammonium, toutes les fois que le gaz carbonique et l'ammoniaque sont en présence. Les *carbamates métalliques* $CO\left\langle\begin{matrix}OM'\\AzH^2\end{matrix}\right.$ s'obtiennent par l'action du gaz carbonique sur les solutions ammoniacales des sels métalliques. Ils sont solubles dans l'eau et peu stables.

Les *éthers carbamiques* ou *uréthanes* $CO\left\langle\begin{matrix}OR'\\AzH^2\end{matrix}\right.$ s'obtiennent par l'action du gaz ammoniac sur les éthers carboniques ou chlorocarboniques,

$$CO\left\langle\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right. + AzH^3 = CO\left\langle\begin{matrix}OC^2H^5\\AzH^2\end{matrix}\right. + C^2H^5.OH$$

ou par l'action du chlorure de cyanogène ou de l'urée sur les alcools.

Carbamide $CO\left\langle\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right.$
(*Urée.*)

Propriétés. — Cristaux fusibles à 132°, solubles dans l'eau (100 p. 100 à + 15°) et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther.

Vers 150°, l'urée se décompose en ammoniaque, acide carbo-

nique, ammélide et acide cyanurique. L'eau à 140°, les alcalis ou les acides à chaud la décomposent en acide carbonique et ammoniaque ; le chlore, en présence d'eau, les hypochlorites et les hypobromites la transforment en acide carbonique et azote ; le sulfure de carbone, à 100°, en sulfocyanate d'ammonium et oxysulfure de carbone.

Elle forme avec les acides des sels solubles dans l'eau et cristallisables.

On la rencontre dans l'urine de l'homme et de beaucoup d'animaux carnivores.

Préparation. — On l'obtient en faisant évaporer, à basse température, de l'urine, jusqu'au 1/12 de son volume. Par addition d'acide azotique, il se dépose de l'azotate d'urée ; on recueille le précipité qu'on redissout dans l'eau chaude et qu'on décolore sur du noir animal. Par addition de carbonate de plomb, l'azotate d'urée est décomposé, on concentre la liqueur, on enlève la majeure partie des cristaux d'azotate de plomb, et le résidu est repris par de l'alcool chaud qui dissout l'urée et l'abandonne par le refroidissement.

On l'obtient synthétiquement par la méthode de Woehler. On soumet au grillage, dans une marmite en fonte, un mélange bien sec de 2 parties de ferrocyanure de potassium et 1 partie de peroxyde de manganèse. La masse devient semi-fluide. On la reprend par un peu d'eau, et la solution de cyanate de potassium ainsi obtenue est additionnée de sulfate d'ammonium. Il se forme du cyanate d'ammonium qui, au bout de vingt-quatre heures, est transformé en urée, on évapore, on élimine, au fur et à mesure de leur formation, les dépôts de sulfate de potassium et le résidu est repris par de l'alcool bouillant qui dissout l'urée.

Urées substituées.

Aminurées. — Elles résultent de la substitution de tout ou partie de l'hydrogène des groupes AzH^2 de l'urée par des radicaux alcooliques.

Tel est : l'éthylurée $CO \left\langle \begin{matrix} AzH\,(C^2H^5) \\ AzH^2 \end{matrix} \right.$

Amidurées ou *uréides*. — Elles résultent de la substitution de tout ou partie de l'hydrogène des groupes AzH^2 de l'urée par des radicaux acides.

Tel est : l'acétylurée $CO \left\langle \begin{matrix} AzH\ (C^2H^3O) \\ AzH^2 \end{matrix} \right.$

Acides uramiques. — Ils résultent de la substitution des atomes d'hydrogène des groupes AzH^2 de l'urée par un reste acide, d'acide bibasique ou d'acide-alcool.

Tels sont : l'acide oxalurique $CO \left\langle \begin{matrix} AzH\ (CO - CO.OH) \\ AzH^2 \end{matrix} \right.$

l'acide hydantoïque $CO \left\langle \begin{matrix} AzH\ (CH^2 - CO.OH) \\ AzH^2 \end{matrix} \right.$

Carbimide ou acide cyanique. $CO = AzH$

Liquide d'odeur acétique, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther. Il est peu stable et se transforme spontanément en cyamélide $(CO = AzH)^n$, sous forme d'une masse blanche insoluble dans l'eau.

L'acide cyanique se forme par calcination à l'air ou mieux, en présence de corps oxydants, des cyanures alcalins.

On l'obtient par distillation de son polymère, l'acide cyanurique $(CO = AzH)^3$, obtenu par l'action du chlore sec sur l'urée.

Les *cyanates* métalliques $CO = AzM'$ sont en général solubles dans l'eau, peu stables et s'altèrent spontanément. Les acides étendus les décomposent en acide carbonique et ammoniaque.

Ils résistent à l'action de la chaleur, mais, en présence d'eau, ils donnent de l'ammoniaque et un carbonate.

Les cyanates alcalins et alcalino-terreux s'obtiennent par fusion des cyanures en présence de litharge, les autres par double décomposition.

Sulfocarbimide ou acide sulfocyanique. $CS = AzH$

Liquide cristallisable à — 12°,5, bouillant à 85°, soluble dans l'eau. Ses solutions aqueuses sont peu stables. Le perchlorure de fer les colore en rouge intense.

On l'obtient, en solution aqueuse, par l'action de l'hydrogène sulfuré sur les sulfocyanates d'argent ou de mercure en suspension dans l'eau.

On l'obtient anhydre par décomposition du sulfocyanate de mercure sec par l'acide sulfurique.

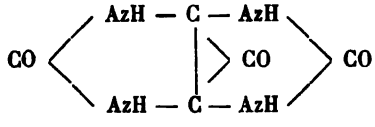
Les *sulfocyanates* métalliques CS = AzM' sont en général solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther. La chaleur les décompose en azote, cyanogène, sulfure de carbone et soufre. Chauffés avec de la potasse ils donnent de l'ammoniaque, avec les métaux des cyanures. Ils forment facilement des sels doubles.

On les obtient par l'action du soufre sur les cyanures ou les ferrocyanures solubles, en présence de carbonate de potassium, ou par l'action des sulfures ou polysulfures alcalins sur certains cyanures ou sur l'acide cyanhydrique, ou encore par l'action de l'ammoniaque sur le sulfure de carbone.

Le sulfocyanate de calcium est obtenu industriellement comme produit intermédiaire de la fabrication du ferrocyanure de potassium (p. 574). Il est utilisé pour la préparation, par double décomposition, du sulfocyanate d'ammonium employé en teinture et en impression en remplacement de l'acétate d'alumine.

Acide urique $C^5H^4Az^4O^3$.

Sa constitution n'est pas établie d'une façon définitive. Il paraît constitué par deux radicaux d'urée réunis par le groupe $\begin{matrix} C \\ | \\ C \end{matrix} > CO$.



Propriétés. — Paillettes cristallines brillantes, très peu solubles dans l'eau bouillante, presque insolubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool et l'éther, un peu solubles dans l'acide chlorhydrique, solubles dans l'acide sulfurique concentré.

Par distillation sèche il donne de l'acide cyanhydrique, de l'urée, du cyanhydrate d'ammonium et de l'acide cyanurique.

Traité par l'hypobromite de sodium, il dégage, à froid, la moitié et, à chaud, la totalité de son azote.

L'acide azotique le dissout avec formation d'alloxane, d'alloxantine et d'urée que l'acide nitrique en excès décompose. Cette solution nitrique, additionnée d'ammoniaque et légèrement chauffée, prend une nuance pourpre par suite de la formation de purpurate d'ammoniaque.

L'acide urique se rencontre dans les excréments des oiseaux et des serpents, dans les calculs vésicaux et, en petite quantité, dans l'urine de l'homme.

Préparation. — L'acide urique se forme par l'action de l'urée sur le glycocolle à 230°.

On l'extrait des excréments de serpents ou du guano.

Les excréments de serpents pulvérisés sont dissous dans une solution de potasse à 5 p. 100. On fait bouillir, quand toute odeur ammoniacale a disparu, on filtre et on précipite la liqueur filtrée par un courant d'acide carbonique. Le précipité d'urate acide de potassium est lavé à l'eau, dissous dans un peu de lessive de potasse faible et, par addition d'acide chlorhydrique, l'acide urique se précipite.

Si l'on fait usage du guano, on l'épuise d'abord par de l'acide chlorhydrique; le résidu insoluble est repris par de la lessive faible de soude, on ajoute de la chaux qui précipite diverses matières étrangères, on filtre et, dans la dissolution d'urate de sodium ainsi obtenue, on précipite l'acide urique par addition d'acide chlorhydrique.

Les *urates* neutres alcalins sont solubles dans l'eau, mais les urates alcalino-terreux sont très peu solubles ou insolubles.

ACIDE GLYCOLIQUE. $CH^2.OH — CO.OH$

Cristaux non déliquescents lorsqu'ils sont purs, solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, fusibles à 79°.

On l'obtient par l'action ménagée de l'acide azotique sur l'alcool.

Ses sels sont solubles dans l'eau et cristallisables.

AMINES GLYCOLIQUES

Glycocolle. $CH^2(AzH^2) — CO.OH$

Cristaux durs, de saveur sucrée, fusibles à 170°, décomposables vers 190°, solubles dans 4 parties d'eau froide, peu solubles dans l'alcool et l'éther.

Le glycocolle forme avec les acides des sels cristallisables très solubles dans l'eau et l'alcool, tels que le nitrate de glycocolle $(CH^2.AzH^2 — CO.OH)AzO^3H$ et, avec les bases, des sels de la forme $CH^2AzH^2 — CO.OM'$, solubles dans l'eau et cristallisables.

On l'obtient par décomposition de l'acide hippurique par l'acide chlorhydrique bouillant ou par l'action de l'acide sulfurique concentré sur la gélatine.

Méthylglycocolle (*sarcosine*). $CH^2.AzH(CH^3) — CO.OH$. — Cristaux très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther, fusibles et sublimables avant 100°.

On l'obtient en faisant bouillir une solution de créatine avec de l'hydrate de baryte.

Benzoylglycocolle (*acide hippurique*). $CH^2AzH(C^7H^5O) — CO.OH$. — Cristaux fusibles à 130°, bouillant vers 240°, solubles dans l'eau bouillante et l'alcool, très peu solubles dans l'eau froide.

On le rencontre dans l'urine des herbivores, d'où on le précipite en ajoutant de l'acide chlorhydrique en excès à la liqueur concentrée au 1/6 de son volume.

ACIDE GLYOXYLIQUE. $CHO — CO.OH$

Liquide sirupeux, très soluble dans l'eau, distillable avec la vapeur d'eau. L'hydrogène naissant le transforme en acide glycolique.

Il se forme dans l'action de l'acide azotique sur l'alcool.

Ses sels sont solubles dans l'eau et cristallisables.

ACIDE OXALIQUE. CO.OH — CO.OH

Propriétés. — Cristaux renfermant $2H^2O$, fusibles à 98° dans leur eau de cristallisation, décomposables à 110° en acide carbonique, oxyde de carbone et acide anhydre. Il est très soluble dans l'eau bouillante, soluble dans 9,5 parties d'eau à + 14°, soluble dans l'alcool. Les corps oxydants le transforment en eau et acide carbonique, les corps déshydratants en eau, acide carbonique et oxyde de carbone. Par hydrogénation il peut fournir des acides glycolique, glyoxylique et formique.

Il est très répandu dans la nature et se forme par oxydation d'un grand nombre de matières organiques.

Fabrication. — On l'obtient :

a. — En faisant un mélange de 100 parties de sciure de bois (les bois tendres donnent les meilleurs rendements) et de 200 parties d'un mélange, en proportions à peu près égales, d'hydrate de sodium NaOH et d'hydrate de potassium KOH sous forme de lessive à 40° Baumé. L'hydrate de sodium seul donnerait des rendements plus faibles. La pâte ainsi obtenue est disposée en couches de 6 à 8 centimètres d'épaisseur sur des plateaux de fonte et chauffée graduellement, en remuant, jusqu'à 240-250°. La réaction terminée, la masse est d'un blanc jaunâtre.

On traite par l'eau et la liqueur obtenue est soumise à l'évaporation jusqu'à 38° Baumé. Par le refroidissement elle se prend en masse par suite de la cristallisation de l'oxalate de sodium peu soluble. On passe au filtre-presse et le résidu, dissous dans l'eau, est additionné de chaux et porté à l'ébullition ; de l'oxalate de calcium insoluble se dépose, on le lave à l'eau, puis on le décompose par de l'acide sulfurique dilué. On évapore, du sulfate de calcium se dépose, on le sépare et l'acide oxalique cristallise. Les lessives alcalines, résultant de ces divers traitements, rentrent dans la fabrication.

On peut aussi lessiver la masse brute et ajouter immédiatement à la liqueur de la chaux. On obtient alors un précipité de carbo-

nate et d'oxalate de calcium qu'on décompose comme précédemment par l'acide sulfurique. Mais, dans ce cas, la quantité d'acide sulfurique employée est plus considérable par suite de la décomposition du carbonate de calcium qui se trouve mélangé à l'oxalate.

Les rendements sont de 80 p. 100 du poids de la sciure du bois employée.

b. — En chauffant à 440°, sous pression réduite, du formiate de sodium, obtenu par l'action de l'oxyde de carbone sur la chaux sodée, on obtient, en oxalate de sodium, 75 p. 100 du poids du formiate employé.

OXALATES MÉTALLIQUES

Oxalates neutres. CO.OM' — CO.OM'
Oxalates acides. CO.OH — CO.OM'
Quadroxalates. (CO.OH — CO.OM') (CO.OH — CO.OH)

Les oxalates neutres sont insolubles dans l'eau, à l'exception de ceux des métaux alcalins, mais ils sont solubles dans les acides minéraux.

La chaleur les décompose : les oxalates alcalins, en carbonate et oxyde de carbone ; les oxalates des métaux réductibles, en acide carbonique et métal ; les oxalates des métaux difficilement réductibles, en oxyde de carbone et oxyde. Chauffés avec de l'acide sulfurique, ils donnent de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone.

Oxalate d'ammonium. $C^2O^4(AzH^4)^2$

Cristaux solubles dans l'eau (33 p. 100 à froid).

Oxalate d'antimoine. $C^2O^4SbO.H$

Il est anhydre à 100° et partiellement décomposable par l'eau chaude. L'oxalate double de potassium et d'antimoine $(C^2O^4)^2Sb\,K^2 + 6H^2O$, obtenu en faisant bouillir une solution de sel d'oseille avec de l'oxyde d'antimoine, a été proposé pour remplacer l'émétique en teinture.

Oxalate de calcium. C^2O^4Ca

Précipité blanc, insoluble dans l'eau, renfermant des proportions d'eau variables suivant son mode de formation.

Oxalate neutre de potassium. $C^2O^4K^2, H^2O$

Cristaux efflorescents, très solubles dans l'eau. On l'obtient en saturant exactement du sel d'oseille ou de l'acide oxalique par de la potasse.

Oxalate acide de potassium. C^2O^4KH (*Sel d'oseille.*)

Cristaux solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'eau froide.

On l'extrait industriellement des sucs de divers végétaux du genre *Rumex* et *Oxalis*. La plante étant pressée, le jus obtenu est clarifié au moyen d'argile ou de sérum de sang, puis mis à cristalliser. Il est employé pour le décapage des métaux.

Quadroxalate de potassium. $C^2O^4KH, C^2O^4H^2 + 2H^2O$

Cristaux anhydres à 128°, solubles dans l'eau. On le rencontre dans le sel d'oseille du commerce.

AMIDES OXALIQUES

Acide oxamique. $CO.OH — CO.AzH^2$

Poudre blanche, fusible à 173°, un peu soluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

On l'obtient par distillation, à 220-230°, de l'oxalate acide d'ammonium ou, à l'état de sel ammoniacal, par l'action de l'ammoniaque aqueuse bouillante sur l'oxamide.

$$CO.AzH^2 — COAzH^2 + H^2O = CO.O(AzH^4) — CO.AzH^2$$

Ses sels sont insolubles ou peu solubles dans l'eau.

Oxamide. $CO.AzH^2 — CO.AzH^2$

Poudre cristalline, un peu soluble dans l'eau bouillante, sublimable en se décomposant. Par la chaleur ou les déshydratants elle donne du cyanogène.

On l'obtient par l'action de l'ammoniaque sur l'oxalate d'éthyle impur obtenu par distillation d'un mélange d'alcool et d'acide oxalique desséché.

NITRILE OXALIQUE. CAz — CAz ou Cy^2
(*Cyanogène.*)

Gaz incolore, d'odeur d'amandes amères, liquéfiable à — 25° ou — 30°, solidifiable en cristaux fusibles à — 34°. D° = 1,806, poids du litre = 2^{gr},33. L'eau en dissout 4 fois et demi son volume. Il brûle avec une flamme pourpre en donnant de l'acide carbonique et de l'azote. Il est indécomposable par la chaleur ; l'arc électrique le décompose en carbone et azote. Les métalloïdes sont sans action sur lui à l'exception du chlore humide qui, à la lumière, le transforme en un mélange de chlorure de carbone, de chlorure d'azote et d'hydrogène qui, à l'état naissant, forme de l'acide cyanhydrique.

Les solutions d'hydrates alcalins le transforment en un mélange de cyanure et de cyanate.

Une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux l'absorbe en donnant un précipité jaune.

Il agit sur un grand nombre de composés organiques à la façon du chlore ou du brome en donnant des produits d'addition ou de substitution.

On l'obtient par calcination au rouge sombre du cyanure de mercure bien desséché. Il reste comme résidu une petite quantité de paracyanogène sous forme d'une poudre noire.

On le rencontre parmi les gaz qui se dégagent des hauts fourneaux.

ACIDE LACTIQUE. CH^3 — CH.OH — CO.OH

Propriétés. — Liquide sirupeux, hygroscopique, soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool, l'éther, non distillable ; la chaleur le transforme en acide dilactique, puis en lactide ; les oxydants en aldéhyde, acides formique, carbonique, oxalique.

Par hydrogénation, au moyen de l'acide iodhydrique, il donne de l'acide propionique.

Fabrication. — On l'obtient par la fermentation lactique de tous

les sucres capables de subir la fermentation alcoolique. La température la plus favorable est de 40-45°; le ferment lactique est aérobie et son action se trouvant entravée par la présence des acides, il est indispensable de saturer l'acide lactique au fur et à mesure de sa formation. Dans tous les cas il importe de ne pas trop prolonger la fermentation, l'acide lactique pouvant à son tour éprouver la fermentation butyrique.

On introduit dans des tonneaux défoncés, du petit lait additionné de 10 à 15 p. 100 de glucose, on ajoute 2 à 3 millièmes de fromage pourri, préalablement délayé dans un peu d'eau, et on abandonne le tout à une température de 35 à 40°. On sature chaque jour la liqueur par de la craie, il se dégage de l'acide carbonique et, au bout de 8 à 10 jours, on fait bouillir la masse devenue épaisse avec de l'eau. On filtre sur une toile et, par le refroidissement, du lactate de calcium cristallise. On le redissout dans l'eau, on précipite la liqueur par une quantité insuffisante d'acide sulfurique, on filtre et on évapore à consistance sirupeuse. On reprend le résidu par de l'alcool pour en séparer le sulfate de calcium et, par évaporation, l'acide lactique reste comme résidu. Pour l'avoir pur, il est préférable de reprendre sa solution concentrée par de l'éther et d'évaporer la liqueur étherée ainsi obtenue.

On peut aussi transformer l'acide lactique brut en lactate de zinc peu soluble dans l'eau froide, qu'on décompose ensuite, en solution aqueuse bouillante, par un courant d'hydrogène sulfuré.

L'acide lactique se rencontre dans la chair musculaire associé à l'acide éthyléno-lactique $CH^2.OH — CH^2 — CO.OH$, avec lequel il constitue l'acide sarcolactique.

LACTATES MÉTALLIQUES

Ils sont en général solubles dans l'eau et cristallisables. On les obtient par l'action de l'acide lactique sur les carbonates métalliques.

Lactate de calcium. $(C^3H^5O^3)^2\ Ca + 5H^2O$

Mamelons cristallins, solubles en toute proportion dans l'eau

et l'alcool bouillants. En présence d'un excès d'acide lactique, il se transforme en sel acide $(C^3H^5O^2)^2Ca + (C^3H^6O^2)^2 + 2H^2O$, sous forme d'une masse cristalline très soluble dans l'eau et l'alcool.

Lactate ferreux. $(C^3H^5O^2)^2Fe + 3H^2O$

Croûtes cristallines, altérables à l'air, solubles dans l'eau et l'alcool.

Lactate ferrique.

Il est incristallisable.

Lactate de zinc. $(C^3H^5O^2)^2Zn + 3H^2O$

Cristaux très solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide et l'alcool, anhydres à 160°.

ACIDE SUCCINIQUE. $CO.OH - CH^2 - CH^2 - CO.OH$

Cristaux fusibles à 180°, bouillant vers 230° en se décomposant en eau et anhydride succinique, solubles dans l'eau (5,14 p. 100 à + 14°,5 et 120 p. 100 à 100°) et dans l'alcool (71,4 p. 100 à l'ébullition).

On le rencontre dans l'ambre jaune ou succin, dans certains lignites, dans l'urine de divers animaux, dans les produits de la fermentation du sucre et de diverses substances organiques, particulièrement du malate de calcium, en présence de craie et de fromage pourri.

Il se forme par oxydation, au moyen de l'acide nitrique, de diverses substances organiques et surtout des corps gras.

Les *succinates* alcalins sont cristallisables, très solubles dans l'eau, ceux des métaux alcalino-terreux sont peu solubles, les autres sont insolubles.

ACIDE SÉBACIQUE. $C^8H^{16} \left\langle \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix} \right.$

Aiguilles nacrées, fusibles à 127°, sublimables, peu solubles

dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther. L'acide nitrique bouillant le transforme en acides succinique et pimélique. On l'obtient dans la distillation des corps gras, particulièrement de l'acide oléique, ou par l'action de la potasse concentrée sur l'huile de ricin.

Les *sébates* alcalins sont solubles et cristallisables, les autres sont insolubles dans l'eau.

ACIDES TRIATOMIQUES

ACIDE GLYCÉRIQUE. $CH^2.OH - CH.OH - CO.OH$

Liquide sirupeux, soluble dans l'eau. Par distillation sèche, il donne des acides pyruvique et pyrotartrique.

On l'obtient par l'action ménagée de l'acide nitrique sur la glycérine.

Ses sels sont solubles et cristallisables.

ACIDE MALIQUE. $CO.OH - CH^2 - CH.OH - CO.OH$

Acide actif. — Cristaux fusibles à 100°, déliquescents, très solubles dans l'eau et l'alcool. Il est levogyre en solution étendue, devient inactif en solution à 34 p. 100 et dextrogyre en solution plus concentrée.

On le rencontre en abondance dans le règne végétal, soit libre, soit en combinaison avec la potasse ou la chaux.

On l'extrait des baies de sorbier ou des fruits de sumac en précipitant, dans leur extrait aqueux, l'acide malique à l'état de malate de calcium ou de plomb.

Ses sels sont généralement solubles dans l'eau ; à 200° ils donnent des fumarates ; chauffés avec de l'acide sulfurique, ils ne noircissent pas.

Acide inactif. — Cristaux fusibles à 133°, non déliquescents, très solubles dans l'eau.

ACIDE ASPARTIQUE. $CO.OH — CH^2 — CH.AzH^2 — CO.OH$

Cristaux solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, les acides et les alcalis.

L'acide actif s'obtient en faisant bouillir de l'asparagine avec de la baryte ou de la soude jusqu'à cessation de tout dégagement d'ammoniaque.

L'acide inactif s'obtient en chauffant à 200° du bimalate d'ammonium et faisant bouillir la fumarimide formée avec de l'acide chlorhydrique.

ASPARAGINE. $CO.OH — CH^2 — CH.AzH^2 — CO.AzH^2$

Cristaux solubles dans l'eau chaude, les acides et les alcalis, insolubles dans l'alcool et l'éther.

On l'extrait, au moyen de l'eau bouillante, des pousses d'asperges ou des racines de réglisse ou de guimauve.

ACIDES TÉTRATOMIQUES ET HEXATOMIQUES

ACIDE TARTRIQUE. $CO.OH — CH.OH — CH.OH — CO.OH$

On connaît quatre acides tartriques : l'acide tartrique droit, l'acide tartrique gauche, l'acide racémique et l'acide tartrique inactif. Ces quatre acides possèdent les mêmes propriétés chimiques, mais présentent des caractères physiques différents.

Le seul acide tartrique préparé industriellement est l'acide tartrique droit.

Il cristallise en gros prismes rhomboïdaux obliques, à facettes hémiédriques, anhydres, très solubles dans l'eau (57,9 p. 100 à + 15°), solubles dans l'alcool, très peu solubles dans l'éther. Sa solution dévie à droite le plan de la lumière polarisée. Il fond à 170-180° en se transformant en acide métatartrique. A une température plus élevée il perd de l'eau et se transforme en plusieurs anhydrides, puis se décompose avec formation d'eau, d'acide carbonique, d'éthylène, d'acide pyrotartrique, etc.

Par oxydation, il se décompose en acides carbonique, formique, acétique.

Par hydrogénation, il se transforme en acides malique et succinique.

On le rencontre dans un grand nombre de végétaux.

Fabrication. — L'acide tartrique s'extrait des lies de vin et des tartres bruts qui se déposent dans les tonneaux où le vin est conservé. L'acide tartrique s'y trouve à l'état de bitartrate de potassium mélangé à des proportions variables de tartrate de calcium résultant, en grande partie, de l'action du sulfate de calcium sur le bitartrate de potassium, lors du plâtrage des vins.

Dans tous les cas, l'acide tartrique est toujours obtenu en transformant le tartre en tartrate de calcium insoluble, qu'on décompose ensuite par de l'acide sulfurique.

Traitement des tartres bruts. — On introduit dans une grande cuve en bois 100 hectolitres d'eau et 500 kilogrammes de tartre brut, on porte le tout à l'ébullition par un courant de vapeur, puis on y ajoute de la craie dans la proportion de 25 p. 100 du poids du tartre employé. La moitié seulement de l'acide tartrique est précipité à l'état de tartrate de calcium, tandis que l'autre moitié reste en dissolution à l'état de tartrate neutre de potassium qu'on transforme à son tour en tartrate de calcium, par une addition de sulfate de calcium provenant d'une opération précédente.

$$2C^4H^5O^6.K + CO^3Ca = C^4H^4O^6.Ca + C^4H^4O^6K^2 + CO^2 + H^2O$$
$$C^4H^4O^6.K^2 + SO^4Ca = C^4H^4O^6.Ca + SO^4K^2$$

Après plusieurs heures de repos, on décante le liquide clair surnageant et le résidu est passé au filtre-presse et lavé à l'eau.

Le tartrate de calcium ainsi obtenu est mis de côté pour être ensuite décomposé par l'acide sulfurique. Quant au liquide décanté, on le soumet à l'évaporation pour en extraire du sulfate de potassium.

Traitement des lies. — Les lies, soumises d'abord à la distillation

pour en retirer un alcool connu so
sont délayées dans de l'eau addi
chlorhydrique. On porte le liquid
de vapeur, tout l'acide tartrique se
heures et le liquide clair décanté e

Il se forme d'abord un mélange
trate neutre de potassium solub
transforme en tartrate de calcium

$$2C^4H^5KO^6 + CaO = C^4H^4$$
$$C^4H^4K^2O^6 + CaCl^2 =$$

On sépare au filtre-presse le ta
l'eau et les eaux de lavage, soum
du chlorure de potassium. Dans
est préférable à celui de la chaux
d'alumine, fournit un tartrate de

Décomposition du tartrate de ca
obtenu par l'une ou l'autre des mé
avec de l'eau, dans des cuves en
décompose par de l'acide sulfuri
lition par un courant de vapeur
sépare le sulfate de calcium qui

La liqueur filtrée est soumise
dières plates doublées de plomb

On enlève les dépôts de sulfat
qu'ils se forment et la liqueur
bassins munis d'agitateurs dans l
sous forme d'une poudre cristal
froide.

Les eaux mères, saturées par
de calcium qui rentre dans la fa

L'acide tartrique ainsi obtenu
nière à obtenir une solution à 2
du noir animal et évaporée jus
cristallisoirs et additionnée d'u

refroidissement il se dépose de gros cristaux d'acide tartrique qu'on sèche à l'étuve.

On obtient un acide tartrique plus pur et plus blanc en effectuant toutes les évaporations dans le vide, à l'aide d'appareils analogues à ceux employés dans les sucreries, mais doublés de plomb. On évite ainsi l'action qu'exerce, à haute température, l'acide sulfurique sur l'acide tartrique, ainsi que la formation des acides racémique et tartrique inactif résultant de l'action d'une température élevée sur l'acide tartrique ordinaire et qui, dans le procédé précédent, se rencontrent toujours en quantité plus ou moins grande dans les eaux mères.

Applications. — L'acide tartrique est employé en pharmacie, en confiserie et dans la teinture et l'impression des tissus.

TARTRATES MÉTALLIQUES

Les tartrates sont en général solubles dans l'eau et facilement cristallisables. Leur solution dévie à droite le plan de la lumière polarisée. Les tartrates insolubles sont solubles dans l'acide tartrique, les acides minéraux dilués, l'ammoniaque ; ceux d'argent et de mercure sont solubles dans la soude et la potasse.

Calcinés à l'air, ils répandent une odeur de sucre brûlé. Leurs solutions aqueuses, exposées à l'air, se recouvrent à la longue de moisissures.

Ils donnent facilement naissance à des sels doubles.

Les tartrates solubles s'obtiennent par l'action de l'acide tartrique sur les hydrates ou carbonates métalliques, et les tartrates insolubles, par double décomposition.

Tartrate neutre d'ammonium. $C^4H^4O^6 (AzH^4)^2$

Cristaux très solubles dans l'eau. A l'air ce sel perd de l'ammoniaque. On l'obtient en saturant de l'acide tartrique par du carbonate d'ammonium et faisant évaporer.

Tartrate acide d'ammonium. $C^4H^5O^6$ (AzH^4)

Poudre cristalline, peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante. On l'obtient par addition d'acide tartrique à une solution concentrée du sel neutre.

Tartrate d'antimoine. $C^4H^4O^6$ $(SbO)^2 + H^2O$

Poudre blanche, insoluble dans l'eau. On l'obtient par addition d'alcool à une solution d'oxyde d'antimoine dans l'acide tartrique.

Tartrate double d'antimoine et de potassium. $C^4H^4O^6$ (SbO) $K + 1/2$ H^2O
(*Emétique.*)

Cristaux anhydres à 100°, solubles dans l'eau (7 p. 100 à froid et 52,5 p. 100 à l'ébullition).

On l'obtient en faisant bouillir de la crème de tartre délayée dans de l'eau, avec un excès d'oxyde ou d'oxychlorure d'antimoine. Quand tout le tartre est dissous, on filtre bouillant et l'émétique cristallise par le refroidissement. Par évaporation on obtient une nouvelle cristallisation, mais les dernières eaux mères, évaporées de nouveau, donnent une masse sirupeuse incristallisable, paraissant renfermer un sel acide, formé par une combinaison d'émétique et d'acide tartrique.

L'émétique est employé en médecine comme vomitif et purgatif et dans les opérations de la teinture et de l'impression.

Tartrate de baryum. $C^4H^4O^6$ Ba

Précipité blanc insoluble dans l'eau et dans l'acide tartrique.

Tartrate de calcium. $C^4H^4O^6$,Ca

Précipité blanc très peu soluble dans l'eau (0,02 p. 100 à + 20° et 0,3 p. 100 à l'ébullition), soluble dans les acides minéraux, l'acide acétique et le bitartrate de potassium. La potasse et la soude le dissolvent en formant des sels doubles.

On le rencontre dans le tartre brut.

Tartrate neutre de potassium. $C^4H^4O^6K^2 + 1/2\ H^2O$

(*Tartre soluble.*)

Cristaux anhydres à 180°, déliquescents dans l'air humide, très solubles dans l'eau (152 p. 100 à + 15°), très peu solubles dans l'alcool.

On l'obtient en saturant de la crème de tartre par du carbonate de potassium et faisant évaporer.

Tartrate acide de potassium. $C^4H^5O^6K$

(*Crème de tartre.*)

Cristaux inaltérables à l'air, peu solubles dans l'eau (0,57 p. 100 à + 20° et 6,90 à 100°), insolubles dans l'alcool, solubles dans les acides minéraux. Le carbonate de calcium, en présence d'eau, le transforme en tartrate de calcium et tartrate neutre ; chauffé à l'ébullition avec de la chaux et de l'eau il cède à la chaux la totalité de son acide tartrique.

Il forme la majeure partie du tartre brut dans lequel il est mélangé avec un peu de tartrate de calcium, de matière organique et de la matière colorante.

Pour le purifier, on le dissout dans l'eau bouillante, on le décolore sur du noir animal et la liqueur, filtrée bouillante, cristallise par le refroidissement.

Le tartre brut est employé pour la fabrication de l'acide tartrique, de l'émétique et en teinture et en impression. Le tartre purifié est utilisé en médecine.

Tartrate acide de sodium. $C^4H^5O^6\ Na + H^2O$.

Cristaux anhydres à 110°, assez solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

On l'obtient en saturant de l'acide tartrique par du carbonate de sodium et ajoutant à la liqueur une quantité d'acide tartrique égale à celle déjà employée. Par évaporation le sel cristallise.

Tartrate neutre de sodium. $C^4H^4O^6\ Na^2 + 2\ H^2O$

Cristaux très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

On l'obtient en saturant une solution d'acide tartrique par du carbonate de sodium et faisant évaporer.

Tartrate double de sodium et de potassium. $C^4H^4O^6NaK + 4H^2$
(*Sel de Seignette.*)

Cristaux très solubles dans l'eau (238 p. 100 à + 25°); chauffé, il fond à 70-80° dans son eau de cristallisation; vers 190° il devient anhydre.

On l'obtient en faisant bouillir un mélange de 12 parties d'eau, 4 parties de crème de tartre et 3 parties de carbonate de sodium cristallisé. On filtre et évapore. Le sel de Seignette cristallise par le refroidissement. En ajoutant à l'eau mère une petite quantité de tartrate de potassium on peut, par évaporation, obtenir une nouvelle cristallisation.

Il est employé en médecine comme purgatif.

ACIDE CITRIQUE. $CO.OH - COH \begin{cases} CH^2 - CO.OH \\ CH^2 - CO.OH \end{cases}$

Propriétés. — Cristaux renfermant une molécule d'eau, très solubles dans l'eau (130 p. 100 à froid et 200 p. 100 à l'ébullition), l'alcool et l'éther. Il fond à 100° dans son eau de cristallisation et devient anhydre. A 165° il se décompose en acétone, oxyde de carbone et acide aconitique; à une température plus élevée il se dégage de l'acide itaconique et de l'acide carbonique. A basse température il donne, sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, de l'oxyde de carbone.

Par oxydation, au moyen du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, il donne des acides formique et carbonique; avec l'acide nitrique, des acides oxalique, acétique et carbonique; avec le permanganate de potassium, de l'acétone et de l'acide carbonique.

Sa solution à l'air se recouvre rapidement de moisissures avec formation d'acide acétique.

Sous l'influence de la levure de bière, en présence de craie, il se transforme en acides acétique, propionique, butyrique.

Fabrication. — L'acide citrique s'extrait du jus des citrons, qui en renferment de 6 à 7 p. 100.

Les citrons, avant leur complète maturité, sont soumis à l'action de la presse et le jus obtenu est saturé par de la craie.

Il se forme du citrate de calcium peu soluble qu'on lave à l'eau et qu'on peut traiter de suite, sur les lieux de production, ou expédier dans cet état aux fabriques d'acide citrique, comme cela se fait plus généralement aujourd'hui. Ce citrate de calcium renferme de 80 à 90 p. 100 de citrate de calcium pur.

Pour en extraire l'acide citrique, on le délaie dans de l'eau et on le décompose par moitié environ de son poids d'acide sulfurique. On sépare par filtration le précipité de sulfate de calcium et la liqueur, évaporée jusqu'à 35 ou 37° B., cristallise par le refroidissement.

Applications.— Il est employé en teinture et en pharmacie.

CITRATES MÉTALLIQUES

Citrates monométalliques	$C^6H^7O^7,M'$
« *dimétalliques*	$C^6H^6O^7,M^2$
« *trimétalliques ou neutres*	$C^6H^5O^7,M^3$

Les citrates alcalins sont très solubles dans l'eau, ainsi que ceux de magnésium, de zinc, de fer; les citrates de calcium, de baryum, de strontium sont très peu solubles.

ACIDE SACCHARIQUE. CO,OH — (CH.OH)^4 — CO.OH

Masse amorphe, friable, déliquescente, soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther. Sa solution dévie à droite le plan de la lumière polarisée; elle s'altère par la chaleur. L'acide nitrique le transforme en acides tartrique puis oxalique, la potasse fon-

dante en acides acétique et oxalique, l'acide iodhydrique à 150° en acide adipique. Il réduit le chlorure d'or et le nitrate d'argent ammoniacal.

On l'obtient, en même temps que de l'acide oxalique, dans l'action, à chaud, de l'acide nitrique (D = 1,27) sur le sucre de canne.

Ses sels sont en général gommeux et difficilement cristallisables.

ACIDE MUCIQUE. CO,OH — (CH.OH)^4 — CO.OH

Poudre cristalline, fusible, soluble dans 80 parties d'eau bouillante, très peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'alcool. Par distillation sèche, il donne des acides pyromucique et isopyromucique. L'acide nitrique fumant le transforme en acides racémique et oxalique, le perchlorure de phosphore en acide muconique bichloré, l'acide iodhydrique à 140°, en présence de phosphore, en acide adipique.

On l'obtient par l'action de l'acide nitrique chaud sur la lactose, la galactose, la gomme arabique.

Ses sels alcalins sont solubles et cristallisables, les autres insolubles.

SÉRIE AROMATIQUE

GÉNÉRALITÉS

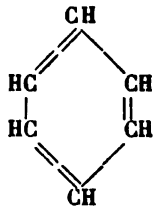
La série aromatique comprend tous les composés qui dérivent de la benzine, par addition ou par substitution.

Les dérivés par addition sont très peu nombreux, les dérivés par substitution sont au contraire en nombre considérable.

La benzine, qui est le *noyau* de tous les dérivés aromatiques, peut être considérée comme formée par la soudure de trois molécules d'acétylène.

$$3\,(CH \equiv CH) = \underbrace{CH = CH - CH = CH - CH = CH}$$

Les six groupes CH forment ainsi une chaîne fermée que l'on représente en général sous la forme d'un hexagone.

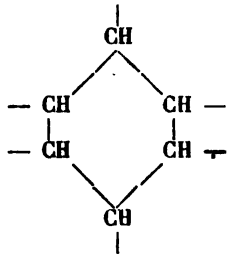


Cette formule explique :

1° La grande stabilité de la benzine à laquelle sont toujours ramenés tous les composés aromatiques lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur, ou qu'on leur fait subir les réactions les plus diverses ;

2° Sa propriété de fonctionner, en général, comme corps saturé

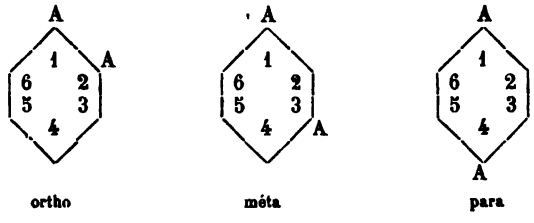
et dans certains cas, comme composé hexatomique par suite de la rupture de ses doubles liaisons;



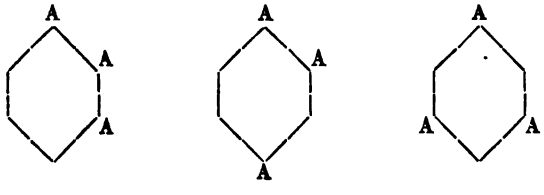
3° Sa propriété de ne pouvoir donner qu'une seule série de dérivés monosubstitués. Il importe peu, en effet, que la substitution ait lieu sur l'un ou l'autre des six groupes CH, tous étant identiques et chacun d'eux étant semblablement placé par rapport aux cinq autres ;

4° La propriété qu'elle possède de donner des composés polysubstitués isomères, suivant les positions relatives occupées par les groupes substitués.

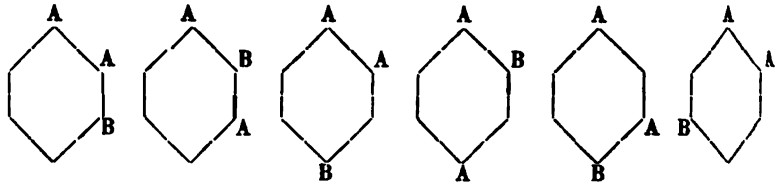
Si la substitution a lieu deux fois, trois isomères sont possibles, que les radicaux substitués soient identiques ou différents.



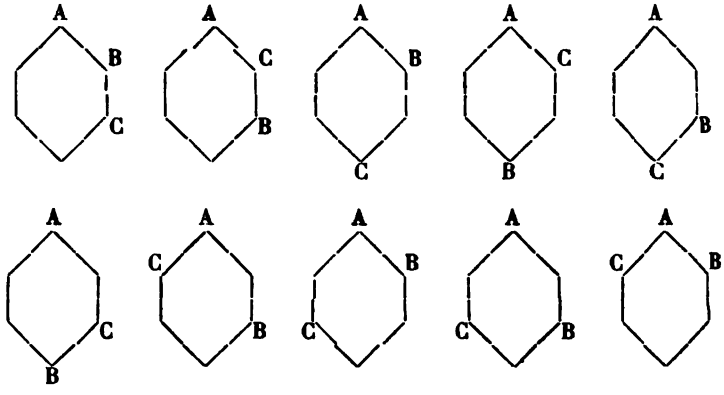
Si la substitution a lieu trois fois, il ne pourra encore se former que trois isomères, si les trois radicaux sont identiques.



Mais, si deux sont identiques et le troisième différent, on aura six isomères : . . . . . .



Enfin si les trois radicaux sont différents, dix isomères peuvent exister :



Pour un nombre de radicaux substitués plus considérable, le nombre d'isomères possible croît rapidement, c'est ainsi que, pour six radicaux substitués différents, le nombre d'isomères atteint 60.

HYDROCARBURES

On peut, d'après leur constitution, les diviser en plusieurs classes.

1° Série benzinique.

Elle comprend la benzine et les hydrocarbures qui en dérivent par substitution. d'un ou de plusieurs radicaux monovalents, à un ou plusieurs atomes d'hydrogène.

Benzine	C^6H^6
Méthylbenzine ou toluène	$C^6H^5 - CH^3$
Diméthylbenzines ou xylènes	$C^6H^4 = (CH^3)^2$
Cinnamène	$C^6H^5 - (CH = CH^2)$

. . . . . .

2° Série de diphényle.

Elle comprend les hydrocarbures formés par l'union de deux ou plusieurs noyaux benziniques reliés directement entre eux.

Diphényle	$C^6H^5 — C^6H^5$
Dicrésyle	$CH^3.C^6H^4 — C^6H^4.CH^3$
Diphénylbenzine	$C^6H^5 — C^6H^4 — C^6H^5$
Triphénylbenzine	$(C^6H^5)^2 = C^6H^3 — C^6H^5$

. . . . . .

3° Série du phénylméthane et de l'anthracène.

Elle comprend les hydrocarbures formés par l'union de deux ou plusieurs noyaux benziniques reliés par un radical polyvalent.

a. — Le noyau benzinique n'a perdu qu'une seule atomicité (*série de phénylméthane*).

Diphénylméthane	$C^6H^5 — CH^2 — C^6H^5$
Triphénylméthane	$(C^6H^5)^2 = CH — C^6H^5$
Diphényléthane	$C^6H^5 — CH^2 — CH^2 — C^6H^5$

. . . . . .

b. — Le noyau benzinique a perdu deux atomicités (*série de l'anthracène*).

Anthracène $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH \\ | \\ CH \end{matrix} \right\rangle C^6H^4$

Méthylanthracène $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH \\ | \\ CH \end{matrix} \right\rangle C^6H^3 — CH^3$

4° Série du fluorène.

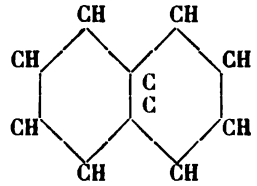
Elle comprend les hydrocarbures formés par l'union de deux noyaux benziniques reliés directement entre eux et par l'intermédiaire d'un radical polyvalent :

Fluorène $\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix} \Big\rangle CH^2$

Fluoranthrène $\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^3 \end{matrix} \Big\rangle C^2H^3$

5° Série de la naphtaline.

Elle comprend la naphtaline, formée par la soudure de deux noyaux benziniques ayant deux atomes de carbone communs,



et les hydrocarbures qui en dérivent :

a. — Par substitution, d'un ou plusieurs radicaux monovalents, à un ou plusieurs atomes d'hydrogène :

Méthylnaphtaline $C^{10}H^7 - CH^3$

. . . . . .

b. — Par substitution d'un radical bivalent à deux atomes d'hydrogène.

Acénaphtène $C^{10}H^6 < \begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix}$

. . . . . .

Propriétés des hydrocarbures aromatiques. — Les hydrocarbures benziniques et surtout la benzine ne fixent de l'hydrogène que très difficilement.

Les autres hydrocarbures (anthracène, naphtaline.....) peuvent au contraire être facilement transformés en hydrures.

A 280°, l'acide iodhydrique les transforme en carbures saturés de la série grasse C^nH^{2n+2}.

La benzine présente une très grande résistance aux agents d'oxydation.

Ses homologues supérieurs sont plus facilement oxydés. L'oxygène se porte d'abord sur le carbone des chaînes latérales le plus voisin des noyaux benziniques, qu'il transforme en groupe CO caractéristique des acétones ou C.OH caractéristique des alcools tertiaires, suivant que cet atome de carbone est uni à un ou deux atomes d'hydrogène et, comme produit ultime de l'oxy-

dation, il se forme un acide de basicité égale au nombre de chaînes latérales que renferme l'hydrocarbure.

Le toluène $C^6H^5 — CH^3$ donnera de l'acide benzoïque $C^6H^5 — CO.OH$

Le cymène $C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ CH^2 — CH^2 — CH^3 \end{cases}$ donnera des acides $\begin{cases} \text{toluique } C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ CO.OH \end{cases} \\ \text{térephtalique } C^6H^4 \begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases} \end{cases}$

Lorsque l'hydrocarbure renferme deux noyaux benziniques, l'un se trouve oxydé et l'autre transformé en acide. Ainsi :

Le dibenzyle $C^6H^5 — C^6H^5$ donnera de l'acide benzoïque $C^6H^5 — CO.OH$,
La naphtaline $C^6H^4 = C^4H^4$ de l'acide orthophtalique $C^6H^4 = (CO.OH)^2$

Enfin, si l'hydrocarbure, possédant plusieurs noyaux benziniques, renferme des chaînes latérales polyvalentes, il peut se former un acide, une acétone ou un alcool tertiaire.

Ainsi :

Le fluorène $\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix} > CH^2$, donnera de l'acétone $\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix} > CO$

L'anthracène $C^6H^4 < \begin{matrix} CH \\ | \\ CH \end{matrix} > C^6H^4$, de l'anthraquinone $C^6H^4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > C^6H^4$

Le triphénylméthane $(C^6H^5)^3 \equiv CH$, l'alcool tertiaire $(C^6H^5)^3 \equiv C.OH$

Le phénanthrène $\begin{matrix} C^6H^4 — CH \\ | \quad\quad || \\ C^6H^4 — CH \end{matrix}$ de l'acide diphénique $\begin{matrix} C^6H^4 — CO.OH \\ | \\ C^6H^4 — CO.OH \end{matrix}$

En présence du chlorure d'aluminium, les carbures benziniques fixent directement de l'oxygène et donnent un phénol monovalent.

$$C^6H^5 — CH^3 + O = C^6H^4.OH — CH^3$$

Avec la chlorhydrine chromique CrO^2Cl^2, ils donnent des aldéhydes. Il se forme d'abord une combinaison cristallisée de l'hydrocarbure avec la chlorhydrine chromique que l'eau décompose avec formation d'aldéhyde.

$$C^6H^5 — CH^3 + 2(CrO^2Cl^2) + H^2O = C^6H^5 — CHO + 4HCl + 2CrO^2$$

Le soufre, en présence du chlorure d'aluminium, s'y fixe directement à la façon de l'oxygène.

$$C^6H^6 + S = C^6H^5.SH.$$

Sous l'influence du chlorure d'aluminium, les chlorures alcooliques les transforment en hydrocarbures plus riches en carbone, par substitution du radical alcoolique à un atome d'hydrogène de l'hydrocarbure.

$$C^6H^6 + CH^3Cl = C^6H^5 - CH^3 + HCl$$
$$2C^6H^6 + CH^2Cl - CH^2Cl = C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - C^6H^5. + 2HCl$$

De même, les chlorures d'acides et les anhydrides acides les transforment en acétones.

$$C^6H^6 + CH^3 - COCl = C^6H^5 - (CO - CH^3) + HCl$$
$$C^6H^6 + \left.\begin{matrix} CH^3 - CO \\ CH^3 - CO \end{matrix}\right\rangle O = C^6H^5 - (CO - CH^3) + CH^3 - CO.OH$$

L'acide sulfurique les transforme en dérivés acides sulfonés.

$$C^6H^5 - CH^3 + SO^2 \left\langle \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right. = C^6H^4\,(SO^2.OH) - CH^3 + H^2O$$
$$C^6H^5 - CH^3 + 2SO^2 \left\langle \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right. = C^6H^3\,(SO^2.OH)^2 - CH^3 + 2H^2O$$

L'anhydride sulfurique en sulfones :

$$2\,(C^6H^5 - CH^3) + SO^3 = (CH^3 - C^6H^4) - SO^2 - C^6H^4 - CH^3 + H^2O$$

L'acide nitrique en dérivés nitrés.

$$C^6H^5 - CH^3 + AzO^2.OH = C^6H^4\,(AzO^2) - CH^3 + H^2O$$

Le chlorure d'azotyle ou l'acide nitreux en dérivés nitrosés :

$$C^6H^6 + AzOCl = C^6H^5.AzO + HCl$$

Modes de formation des hydrocarbures aromatiques. — La plupart des hydrocarbures aromatiques se rencontrent dans les produits de la décomposition pyrogénée d'un grand nombre de substances organiques.

Les *carbures benziniques* s'obtiennent :

Par distillation sèche d'un mélange d'un acide de la série aromatique et de chaux :

$$C^6H^5 - CO.OH + CaO = C^6H^6 + CO^2Ca$$
$$C^6H^4.CH^3 - CO.OH + CaO = C^6H^5.CH^3 + CO^2Ca$$
$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix} \right. + 2CaO = C^6H^6 + 2CO^2Ca$$

Par l'action du sodium sur un mélange d'un carbure benzinique bromé et d'un bromure alcoolique :

$$C^6H^5Br + CH^3Br + 2Na = C^6H^5 - CH^3 + 2NaBr.$$

$$C^6H^4Br - CH^3 + CH^3Br + 2Na = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \right. + 2NaBr$$

Par l'action de la potasse alcoolique sur les alcools correspondants :

$$3(C^6H^5 - CH^2.OH) + KOH = 2(C^6H^5 - CH^3) + C^6H^5 - CO.OK + 2H^2O$$

Par l'action d'un chlorure alcoolique sur un hydrocarbure aromatique en présence de chlorure d'aluminium ; il se forme d'abord une combinaison de l'hydrocarbure avec le chlorure d'aluminium,

$$C^6H^6 + Al^2Cl^6 = C^6H^5.Al^2Cl^5 + HCl$$

sur laquelle réagit le chlorure alcoolique en régénérant le chlorure d'aluminium qui peut alors agir sur une nouvelle portion de l'hydrocarbure.

$$C^6H^5.Al^2Cl^5 + C^2H^5Cl = C^6H^5 - C^2H^5 + Al^2Cl^6.$$

Les hydrocarbures benziniques, renfermant des chaînes latérales non saturées, peuvent être obtenus par déshydrogénation des carbures correspondants à chaîne latérale saturée :

$$C^6H^5 - (CH^2 - CH^2 - CH^3) + 2Br = C^6H^5 - (CH^2 - CH = CH^2) + 2HBr$$
$$C^6H^5 - (CHCl - CH^3) + KOH = C^6H^5 - (CH = CH^2) + KCl + H^2O$$
$$C^6H^5 - (CCl = CH^2) + KOH = C^6H^5 - (C \equiv CH) + KCl + H^2O$$

ou par distillation, avec de la chaux, d'acides n'en différant que par CO^2.

$$C^6H^5 - (CH = CH - CO.OH) + CaO = C^6H^5 - (CH = CH^2) + CO^3Ca$$

Les hydrocarbures de la *série du diphényle* peuvent être obtenus :

Par l'action de la chaleur sur les carbures benziniques :

$$2C^6H^6 = C^6H^5 - C^6H^5 + H^2$$

Par l'action du sodium sur un carbure ou un mélange de carbures benziniques bromés :

$$2(C^6H^4Br - CH^3) + 2Na = CH^3 - C^6H^4 - C^6H^4 - CH^3 + 2NaBr$$

Les hydrocarbures de la *série du phénylméthane* se forment :

Par l'action d'un hydrocarbure sur un chlorure aromatique, en présence de chlorure d'aluminium :

$$C^6H^5 - CH^3 + C^6H^5 - CH^2Cl = C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - C^6H^5 + HCl$$

Par l'action d'un hydrocarbure sur un dérivé chloré d'un hydrocarbure saturé de la série grasse, en présence de chlorure d'aluminium :

$$2C^6H^6 + CH^2Cl - CH^2Cl = C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - C^6H^5 + 2HCl$$
$$3C^6H^6 + CHCl^3 = (C^6H^5)^3 \equiv CH + 3HCl$$

Par l'action d'une aldéhyde de la série grasse sur un carbure aromatique, en présence d'acide sulfurique :

$$CH^3 - CHO + 2(C^6H^5 - CH^3) = CH^3 - C^6H^4 - \overset{\overset{CH^3}{|}}{CH} - C^6H^4 - CH^3 + H^2O$$

Il y a en même temps formation de produits plus complexes.

Les hydrocarbures des autres séries se forment dans un grand nombre de réactions pyrogénées ou s'obtiennent par des réactions spéciales.

La plupart des hydrocarbures aromatiques se rencontrent dans le goudron de houille qui est la matière première la plus employée pour leur préparation.

Dérivés chlorés, bromés, iodés des hydrocarbures.

Propriétés. — Les dérivés de substitution halogénés dans le noyau benzinique présentent une grande résistance à l'action des agents chimiques ; ils peuvent être considérés comme des éthers simples de phénols.

Les dérivés de substitution halogénés dans les chaînes latérales sont beaucoup moins stables et peuvent échanger facilement leur halogène contre d'autres groupes ; ils fonctionnent comme des éthers simples d'alcools.

Modes de formation. — Le chlore et le brome donnent, avec les hydrocarbures aromatiques, des produits de substitution très nombreux.

Suivant les conditions de l'expérience, la substitution a lieu, soit dans le noyau central, soit dans les chaînes latérales.

A la température ordinaire, et surtout en présence d'un peu d'iode, la substitution s'effectue dans le noyau central.

$$C^6H^5 - CH^3 + 2Cl = C^6H^4Cl - CH^3 + HCl$$

et, pour un même nombre d'atomes d'halogène substitués, plusieurs isomères peuvent prendre naissance simultanément.

Si le carbure est réduit en vapeurs ou, dans certains cas, simplement chauffé à une température plus ou moins élevée, la substitution a lieu dans les chaînes latérales.

$$C^6H^5 - CH^3 + 2Cl = C^6H^5 - CH^2Cl + HCl$$

Lorsque tout l'hydrogène des chaînes latérales a été substitué, les conditions de l'expérience restant les mêmes, la réaction s'arrête.

On peut ainsi, par l'une ou l'autre de ces méthodes, arriver à substituer tout l'hydrogène, soit du noyau central, soit des chaînes latérales ; mais la substitution totale, tant dans le noyau que dans les chaînes latérales, ne peut être effectuée ; il reste toujours un atome d'hydrogène qui, lorsqu'on cherche à le remplacer par du chlore au moyen de chlorurants plus énergiques, tels que le perchlorure d'antimoine, détermine une scission de la molécule en chlorures de carbone de composition plus simple.

L'iode ne donne de produits de substitution que dans le noyau central et n'agit sur les hydrocarbures qu'en présence d'un oxydant.

$$2(C^6H^5 - CH^3) + 4I + HgO = 2\,(C^6H^4I - CH^3) + H^2O + HgI^2$$

Dérivés nitrés des hydrocarbures.

Ils dérivent des hydrocarbures par substitution d'un ou plusieurs groupes AzO^2 à un ou plusieurs atomes d'hydrogène du noyau central des hydrocarbures.

Propriétés. — Par les agents réducteurs (sulfure d'ammonium, zinc et acide chlorhydrique, étain et acide chlorhydrique, fer et acide acétique, poudre de zinc et eau), ils donnent des amines.

$$C^6H^5.AzO^2 + 6H = C^6H^5.AzH^2 + 2H^2O$$

Avec l'amalgame de sodium, la poudre de zinc en présence de potasse, ou la potasse alcoolique, on obtient des dérivés azoïques.

$$2(C^6H^5.AzO^2) + 6H = C^6H^5 - Az - O - Az - C^6H^5 + 3H^2O$$

La nitrobenzine, par exemple, donne d'abord de l'azoxybenzol, $C^6H^5 - .Az - O - Az - C^6H^5$, qu'une hydrogénation plus avancée transforme en azobenzol $C^6H^5 - Az = Az - C^6H^5$, puis en hydrazobenzol $C^6H^5 - AzH - AzH - C^6H^5$.

Le chlore et le brome réagissent sur les composés nitrés comme sur les hydrocarbures ; les dérivés halogénés obtenus sont plus facilement attaquables que ceux des hydrocarbures et peuvent échanger leur élément halogène contre d'autres groupes sous l'influence de divers réactifs, avec une facilité qui dépend de la position de l'halogène par rapport au groupe AzO^2.

Modes de formation. — On les obtient :

Par l'action de l'acide nitrique concentré ou d'un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique sur les hydrocarbures.

$$C^6H^5 - CH^3 + AzO^2.OH = C^6H^4(AzO^2) - CH^3 + H^2O$$

Par l'action des vapeurs nitreuses sur les hydrocarbures.

$$C^{10}H^8 + Az^2O^4 = C^{10}H^7.AzO^6 + AzO^2H$$

PHÉNOLS

Les phénols dérivent des hydrocarbures aromatiques par substitution d'une ou plusieurs molécules d'oxhydryle à un ou plusieurs atomes d'hydrogène dans le noyau.

Suivant le nombre d'oxhydryles substitués, ils sont monatomiques, diatomiques, triatomiques, etc.

Le phénol $C^6H^5.OH$ est monatomique.
— $C^6H^4.(OH)^2$ diatomique.
— $C^6H^3(OH)^3$ triatomique.

Ils présentent une fonction chimique intermédiaire entre celles des acides et celle des alcools.

Propriétés. — Ils ne décomposent pas les carbonates, ce qui les distingue des acides, mais donnent, avec les métaux alcalins ou les alcalis caustiques, des phénates non décomposables par l'eau froide.

$$2C^6H^5.OH + Na^2 = 2C^6H^5.ONa + H^2$$
$$C^6H^5.OH + NaOH = C^6H^5.ONa + H^2O$$

Ils ne peuvent s'unir directement aux acides avec élimination d'eau pour former des éthers, ce qui les distingue des alcools.

Leurs *éthers simples*, identiques avec les hydrocarbures aromatiques monochlorés ou monobromés, se forment par l'action du perchlorure de phosphore.

$$C^6H^4.OH - CH^3 + PhCl^5 = C^6H^4.Cl - CH^3 + PhOCl^3 + HCl$$

Leurs *éthers oxydes* se préparent par l'action des iodures alcooliques sur les phénates alcalins.

$$C^6H^5.OK + CH^3I = C^6H^5.O.CH^3 + IK$$

Leurs *éthers composés* se forment par l'action des chlorures d'acides sur les phénols.

$$C^6H^4.OH - CH^3 + C^2H^3O.Cl = C^6H^4.O(C^2H^3O) - CH^3 + HCl$$

Par l'action des agents oxydants, ils ne donnent ni aldéhydes, ni acétones, ni acides.

Mais par oxydation, les phénols à chaînes latérales donnent des *acides* mixtes ou acides phénols.

$$C^6H^4.OH - CH^3 + 3O = C^6H^4.OH - CO.OH + H^2O$$

Avec les halogènes, l'acide sulfurique, l'acide nitrique, ils donnent des produits de substitution dans le noyau. Leurs dérivés nitrés ainsi obtenus possèdent des réactions acides d'autant plus prononcées que la substitution est plus avancée.

Modes de formation. — On les obtient :

Par fusion avec de la potasse des sels alcalins des dérivés sulfonés des hydrocarbures.

$$C^6H^4(SO^3K) - CH^3 + KOH = C^6H^4.OK - CH^3 + SO^3KH$$
$$C^6H^3(SO^3K)^2 - CH^3 + 2KOH = C^6H^3.(OK)^2 - CH^3 + 2SO^3KH$$

Par distillation des acides phénols avec un alcali.

$$C^6H^2(OH)^3 - CO.OH + Ca(OH)^2 = C^6H^3(OH)^3 + CO^3Ca + H^2O$$

Par l'action de l'eau oxygénée ou de l'oxygène, en présence de chlorure d'aluminium, sur les hydrocarbures.

$$C^6H^6 + O = C^6H^5.OH$$

Par l'action de l'acide azoteux sur les amines correspondantes.

$$C^6H^5.AzH^2 + AzO^3H = C^6H^5.OH + H^2O + 2Az$$

Par décomposition par l'eau des composés diazoïques.

$$CH^3 - C^6H^4 - Az = Az - AzO^3 + H^2O = C^6H^4.OH - CH^3 + AzO^3H + 2Az$$

Par décomposition pyrogénée d'un grand nombre de substances organiques.

QUINONES

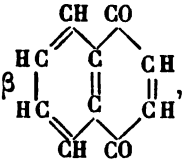
Elles dérivent de certains phénols diatomiques par perte d'un atome d'hydrogène dans chacun de leurs oxhydryles.

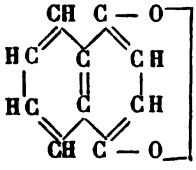
$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right. = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix} \right. + H^2$$

Elles ont donc pour caractéristique le groupement $(O - O)''$.

Certaines diacétones, présentant d'assez grandes analogies avec les quinones, sont souvent confondues avec elles.

Telle est :

la naphtoquinone β  , diacétone isomère de la naphto-

quinone α 

Propriétés. — Les quinones sont facilement oxydables et colorables.

Par hydrogénation elles reproduisent le diphénol dont elles dérivent.

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix} \right. + H^2 = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right.$$

Si l'hydrogénation est incomplète, il se forme un corps coloré intermédiaire ou quinhydrone.

$$2\left(C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix} \right.\right) + H^2 = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} OH\ HO \\ O - O \end{matrix} \right\rangle C^6H^4$$

Elles donnent avec le chlore ou le brome des produits de substitution qui, par les alcalis, échangent leur halogène contre de l'oxhydryle pour donner des oxyquinones à fonction mixte, quinone et phénol.

$$C^{10}H^{12}(O^2) + 4Cl = C^{10}H^{10}Cl^2(O^2) + 2HCl$$
$$C^{10}H^{10}Cl^2(O^2) + 2KOH = C^{10}H^{10}(OH)^2(O^2) + 2KCl$$

Le perchlorure de phosphore les transforme en hydrocarbures trichlorés.

$$C^6H^4(O^2) + 2PhCl^5 = C^6H^2Cl^2 + 2PhOCl^3 + HCl$$

Les quinones et les oxyquinones, distillées avec de la poudre de zinc, donnent l'hydrocarbure correspondant.

$$C^{10}H^5(OH)(O^2) + 3Zn + H^2 = C^{10}H^8 + 3ZnO$$

Modes de formation. — On les obtient :

Par oxydation des diphénols correspondants.

$$C^6H^4.(OH)^2 + O = C^6H^4(O^2) + H^2O$$

Par oxydation directe de certains hydrocarbures.

$$C^{10}H^8 + 3O = C^{10}H^6(O^2) + H^2O$$

Par oxydation des diamines correspondantes.

$$C^6H^4.(AzH^2)^2 + H^2O + O = C^6H^4(O^2) + 2AzH^3$$

Par l'action de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potassium sur les hydrocarbures, les phénols, etc...

AMINES

Les amines aromatiques peuvent être considérées comme dérivant des phénols exactement comme les amines grasses dérivent des alcools. On les divise de même en monamines, diamines, triamines, chacune de ces classes pouvant à son tour être subdivisée en amines primaires, secondaires tertiaires.

AMINES DES PHÉNOLS MONATOMIQUES

Monamines primaires.

Propriétés. — Elles sont peu solubles dans l'eau, elles présentent une réaction faiblement alcaline et s'unissent, par simple addition, aux acides pour former des sels facilement cristallisables.

Par les agents oxydants, elles perdent de l'hydrogène et donnent des produits de condensation doués de couleurs intenses et variées.

Le permanganate de potassium les transforme en composés azoïques.

$$2C^6H^5.AzH^2 + O = C^6H^5 - AzH - AzH - C^6H^5 + H^2O$$

$$2C^6H^5.AzH^2 + 2O = C^6H^5 - Az = Az - C^6H^5 + 2H^2O$$

L'acide azoteux les transforme soit en phénol,

$$C^6H^5.AzH^2 + AzO^2H = C^6H^5.OH + H^2O + 2Az$$

soit en dérivés diazoïques.

$$2C^6H^5.AzH^2 + AzO^2H = C^6H^5 - Az = Az - Az\,H\,(C^6H^5) + 2H^2O$$

Les iodures alcooliques les transforment en monamines secondaires.

$$C^6H^5.AzH^2 + CH^3I = \left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3 \end{matrix}\right\rangle AzH + IH$$

Le potassium en amines potassées.

$$2C^6H^5.AzH^2 + 2K = 2C^6H^5.AzHK + H^2$$
$$C^6H^5.AzH^2 + 2K = C^6H^5.AzK^2 + H^2$$

Avec les halogènes ou l'acide sulfurique, elles donnent des dérivés de substitution dans le noyau.

Modes de formation. — On les obtient.

Par l'action de l'hydrogène naissant sur les dérivés mononitrés des hydrocarbures.

$$C^6H^5(AzO^2) + 6H = C^6H^5.AzH^2 + 2H^2O$$

Par distillation sèche de certaines amines-acides.

$$C^6H^5.AzH^2 - CO.OH = C^6H^5.AzH^2 + CO^2.$$

Plusieurs se rencontrent dans les produits de la distillation du goudron de houille ou se forment par pyrogénation de diverses substances organiques azotées.

Monamines secondaires.

Propriétés. — Elles sont insolubles dans l'eau, présentent une réaction faiblement alcaline et forment, avec les acides concentrés, des sels décomposables par l'eau.

Par les agents oxydants elles donnent des produits doués de colorations très vives.

Les chlorures d'acides les transforment en amines-amides tertiaires.

$$(C^6H^5)^2AzH + C^2H^3O.Cl = \begin{matrix}(C^6H^5)^2\\C^2H^3O\end{matrix}\Big\rangle Az + HCl$$

Les iodures alcooliques en amines tertiaires.

$$(C^6H^5)^2AzH + CH^3I = \begin{matrix}(C^6H^5)^2\\CH^3\end{matrix}\Big\rangle Az + IH$$

L'acide nitreux en dérivés nitrosés.

$$\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\end{matrix}\Big\rangle AzH + AzO^2H = \begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\end{matrix}\Big\rangle Az - AzO + H^2O$$

Modes de formation. — On les obtient :

Par l'action des dérivés monobromés des hydrocarbures sur les amines monopotassées.

$$C^6H^5.AzKH + C^6H^5Br = (C^6H^5)^2AzH + KBr$$

Par l'action, à 250°, du sel d'une amine primaire sur une amine primaire.

$$C^6H^5.AzH^2.HCl + C^6H^5.AzH^2 = (C^6H^5)^2AzH + AzH^4Cl.$$

Les amines secondaires, renfermant un radical aromatique et un radical de la série grasse, s'obtiennent par l'action des éthers chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique ou nitrique des alcools de la série grasse sur les monamines primaires aromatiques.

$$C^6H^5.AzH^2 + C^2H^5.Cl = \begin{matrix}C^6H^5\\C^2H^5\end{matrix}\Big\rangle AzH + HCl.$$

Monamines tertiaires.

Elles sont dépourvues de propriétés basiques.

Par l'action des oxydants elles donnent des produits colorés.

On les obtient :

Par l'action des dérivés monobromés des hydrocarbures aromatiques sur les dérivés dipotassés des amines primaires.

$$C^6H^5.AzK^2 + 2C^6H^5Br = (C^6H^5)^3Az + 2KBr$$

AMINES DES PHÉNOLS POLYATOMIQUES

Elles peuvent être divisées, comme les amines des alcools polyatomiques de la série grasse, en deux classes :

1° Celles dans lesquelles la substitution a porté sur tous les oxhydryles phénoliques, telles sont :

Le phénylène diamine $C^6H^4 \begin{cases} AzH^2 \\ AzH^2 \end{cases}$

La leucaniline $CH \begin{cases} C^6H^4.AzH^2 \\ C^6H^4.AzH^2 \\ C^6H^4.AzH^2 \end{cases}$

2° Celles dans lesquelles la substitution n'a pas porté sur tous les oxhydryles phénoliques. Ces amines sont à fonction mixte, amine-phénol.

Tels sont :

L'amidophénol $C^6H^4 \begin{cases} OH \\ AzH^2 \end{cases}$

Le diamidophénol $C^6H^3 \begin{cases} OH \\ (AzH^2)^2 \end{cases}$

HYDRAZINES

Elles ont même constitution et mêmes propriétés générales que les hydrazines de la série grasse.

Les hydrazines primaires s'obtiennent par réduction des composés diazoamidés.

$$C^6H^5 - Az = Az - AzH.(C^6H^5) + 2H^2 = \begin{matrix} C^6H^5 \\ H \end{matrix}\Big\rangle Az - AzH^2 + C^6H^5.AzH^2$$

Les hydrazines secondaires symétriques ne sont autres que les composés hydrazoïques.

Les hydrazines secondaires dissymétriques s'obtiennent par

réduction des nitrosamines, obtenues par l'action de l'acide nitreux sur les amines secondaires.

$$(C^6H^5)^2\,Az - AzO + 4H = (C^6H^5)^2\,Az - AzH^2 + H^2O$$

COMPOSÉS AZOIQUES ET DIAZOIQUES

Ils sont caractérisés par le groupe diatomiques $(Az = Az)''$ et peuvent être considérés comme dérivant de l'imidogène $HAz = AzH$

On les divise en deux classes :

Les *composés azoïques* dans lesquels les deux atomicités libres du groupe $(Az = Az)$ sont saturées par deux radicaux aromatiques;

Les *composés diazoïques* dans lesquels les deux atomicités libres du groupe $(Az = Az)$ sont saturées, l'une par un radical aromatique, l'autre par un corps simple, de l'oxhydryle, un radical acide ou un groupe AzH^2 substitué.

L'amidoazobenzol $C^6H^5 - Az = Az - C^6H^4.(AzH^2)$ est un composé azoïque;
Le diazomidobenzol $C^6H^5 - Az = Az - AzH.(C^6H^5)$ est un composé diazoïque.

Composés azoïques.

On les divise en trois classes qui peuvent être considérées comme dérivant, par réductions successives, des composés nitrogénés :

$$2(C^6H^5.AzO^2) + 6H = \underbrace{C^6H^5 - Az - Az - C^6H^5}_{\text{dérivé oxyazoïque}} + 3H^2O$$

$$2(C^6H^5.AzO^2) + 8H = \underbrace{C^6H^5 - Az = Az - C^6H^5}_{\text{dérivé azoïque}} + 4H^2O$$

$$2(C^6H^5AzO^2) + 10H = \underbrace{C^6H^5 - HAz - AzH - C^6H^5}_{\text{dérivé hydrazoïque}} + 4H^2O$$

Composés azoïques proprement dits.

Les deux radicaux aromatiques peuvent être identiques, tel est l'azobenzol $C^6H^5 - Az = Az - C^6H^5$, ou, différents, tel est l'azobenzinenaphtaline $C^6H^5 - Az = Az - C^{10}H^7$, ou appartenir tout à la fois à la série aromatique et à la série grasse, tel est l'azoéthylphényle $C^6H^5 - Az = Az - C^2H^5$

Propriétés. — Ils sont solides, cristallisables, jaunes ou rouges, stables, peu solubles dans l'eau.

Leurs propriétés chimiques dépendent de la nature des groupes substitués dans l'un ou les deux radicaux aromatiques. Ainsi :

A l'azophénol $OH\ C^6H^4 - Az = Az - C^6H^4\ OH$ correspond une fonction phénolique

A l'acide azobenzoïque $CO.OH.C^6H^4 - Az = Az - C^6H^4.COOH$ — acide

Au diamidoazobenzol $C^6H^5 - Az = Az - C^6H^3\ (AzH^2)^2$ — basique

Par fixation d'un atome d'oxygène, ils donnent des composés oxyazoïques.

Par fixation de deux atomes d'hydrogène, ils donnent des composés hydrazoïques.

Modes de formation. — On les obtient :

Par réduction (amalgame de sodium, sodium en présence d'éther, poudre de zinc en présence de potasse, potasse alcoolique) des composés nitrogénés tels que la nitrobenzine, les nitrophénols, les acides nitrobenzoïques, etc..

$$2(C^6H^5.AzO^2) + 8H = C^6H^5 - Az = Az - C^6H^5 + 4H^2O$$
$$2(C^6H^4.OH.AzO^2) + 8H = OH.C^6H^4 - Az = Az - C^6H^4.OH + 4H^2O$$

Par l'action des amines sur les composés nitrosés.

$$C^6H^5.AzO + C^6H^5.AzH^2 = C^6H^5 - Az = Az - C^6H^5 + H^2O$$

Par oxydation (permanganate de potassium, bioxyde de plomb) des amines aromatiques.

$$2C^6H^5.AzH^2 + 2O = C^6H^5 - Az = Az - C^6H^5 + 2H^2O$$

Par transpositions moléculaires, sous diverses influences, dans les composés diazoïques.

$$C^6H^5 - Az = Az - AzH(C^6H^5) = C^6H^5 - Az = Az - C^6H^4(AzH^2)$$

Composés hydrazoïques.

Les deux atomes d'azote ne sont reliés que par une seule ato-

micité et les deux atomicités libres sont saturées par de l'hydrogène.

Tel est l'hydrazobenzol $C^6H^5 — HAz — AzH — C^6H^5$

Propriétés. — Ils sont généralement incolores, moins stables que les composés azoïques et facilement oxydables.

La chaleur les transforme en composés azoïques et amines.

$$2(C^6H^5 — HAz — AzH — C^6H^5) = C^6H^5 — Az = Az — C^6H^5 + 2C^6H^5.AzH^2$$

Par l'action de l'hydrogène naissant ils peuvent donner naissance à des amines.

$$C^6H^5 — HAz — AzH — C^6H^5 + 2H = 2C^6H^5.AzH^2$$

Modes de formation. — On les obtient :

Par réduction (acide sulfhydrique en solution alcoolique, amalgame de sodium, zinc en poudre en présence d'un alcali) des composés azoïques, oxyazoïques et de quelques composés nitrogénés,

$$C^6H^5 — Az = Az — C^6H^5 + 2H = C^6H^5 — HAz — AzH — C^6H^5.$$

Composés oxyazoïques

Les deux atomes d'azote ne sont reliés que par une seule atomicité et les deux atomicités libres sont saturées par de l'oxygène.

Tel est l'azoxybenzol $C^6H^5 — Az — Az — C^6H^5$ (O)

Propriétés. — Ils sont solides, de couleur jaune-orange.

Par la chaleur ils sont transformés en composés azoïques et, par les agents réducteurs, en composés azoïques ou hydrazoïques.

Modes de formation. — On les obtient :

Par réduction ménagée des composés nitrogénés.

$$2C^6H^5.AzO^2 + 6H = C^6H^5 — Az — Az — C^6H^5 + 3H^2O$$
(O)

Par oxydation des composés azoïques et hydrazoïques.

$$C^6H^5 - Az = Az - C^6H^5 + O = C^6H^5 - \underset{\underset{O}{\diagup\diagdown}}{Az - Az} - C^6H^5$$

$$C^6H^5 - HAz - AzH - C^6H^5 + 2O = C^6H^5 - \underset{\underset{O}{\diagup\diagdown}}{Az - Az} - C^6H^5 + H^2O$$

Composés diazoïques

On peut les considérer comme des hydrates basiques dans lesquels l'oxhydryle uni à l'azote peut être remplacé par des halogènes, des radicaux acides, ou un groupe AzH^2 modifié par substitution (*composés diazoamidés*). Ainsi :

A l'hydrate de diazobenzol	$C^6H^5 - Az = Az - OH$, correspondent :
Le chlorure —	$C^6H^5 - Az = Az - Cl$
Le nitrate —	$C^6H^5 - Az = Az - AzO^3$
Le diazoamidobenzol	$C^6H^5 - Az = Az - AzH\ (C^6H^5)$
Le diazobenzol argentique	$C^6H^5 - Az = Az - OAg$.

Propriétés. — Ils sont très instables et détonent quand on les chauffe.

L'eau bouillante les décompose avec formation d'un phénol.

$$C^6H^5 - Az = Az - Cl + H^2O = C^6H^5.OH + HCl + 2Az$$

$$OH.C^6H^4 - Az = Az - SO^4H + H^2O = C^6H^4.(OH)^2 + SO^4H^2 + 2Az$$

Avec les hydracides concentrés, on obtient les éthers simples des phénols

$$OH.C^6H^4 - Az = Az - SO^4H + IH = C^6H^4I(OH) + SO^4H^2 + 2Az$$

Avec les acides sulfurique ou nitrique, il se forme les dérivés sulfonés ou nitrés des phénols.

$$C^6H^5 - Az = Az - SO^4H + SO^4H^2 = C^6H^3(SO^3H)^2.OH + H^2O + 2Az$$
$$C^6H^5 - Az = Az - AzO^3 + AzO^3H = C^6H^3(AzO^2)^2.OH + H^2O + 2Az$$

L'alcool à l'ébullition les convertit en hydrocarbures.

$$C^6H^5-Az=Az-Cl+CH^3-CH^2.OH=C^6H^6+CH^3-CHO+HCl+2Az$$
$$C^6H^5-Az=Az-SO^4H+CH^3-CH^2.OH=C^6H^6+CH^3-CHO+SO^4H^2+2Az$$

Les phénols les transforment en composés azoïques.

$$C^6H^5-Az=Az-AzO^2+C^6H^5.OH=C^6H^5-Az=Az-C^6H^4.OH+AzO^2H$$

Les amines aromatiques primaires et secondaires les convertissent en composés diazoamidés, facilement transformables en composés azoïques toutes les fois que, dans l'amine, la position *para* n'a pas subi de substitution.

$$C^6H^5-Az=Az-Cl+C^6H^5.AzH^2=C^6H^5-Az=Az-AzH(C^6H^5)+HCl$$
$$C^6H^5-Az=Az-Cl+\left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right\rangle AzH=C^6H^5-Az=Az-Az(C^6H^5)^2+HCl$$

Les amines grasses primaires et secondaires les transforment également en composés diazoamidés, mais non transformables en composés azoïques puisqu'ils ne renferment qu'un seul groupe phénylique.

$$C^6H^5-Az=Az-Cl+C^2H^5.AzH^2=C^6H^5-Az=Az-AzH(C^2H^5)+HCl$$

Les amines tertiaires et les métadiamines donnent directement des composés amidoazoïques.

$$C^6H^5-Az=Az-Cl+C^6H^5.Az(CH^3)^2=C^6H^5-Az=Az-C^6H^4.Az(CH^3)^2+HCl$$
$$C^6H^5-Az=Az-Cl+C^6H^4(AzH^2)^2=C^6H^5-Az=Az-C^6H^3(AzH^2)^2+HCl$$

Les *composés diazoamidés* se convertissent spontanément à la longue et, plus rapidement en présence des alcalis, en composés amidoazoïques, si toutefois la position *para*, par rapport à AzH^2, n'a pas subi de substitution.

$$C^6H^5-Az=Az-AzH(C^6H^5)=C^6H^5-Az=Az-C^6H^4.AzH^2$$

L'action prolongée de l'acide nitreux, en présence des acides, les transforme en composés diazoïques.

$$C^6H^5-Az=Az-AzH(C^6H^5)+2HCl+AzO^2H=2(C^6H^5-Az=Az-Cl)+2H^2O$$

Modes de formation. — On les obtient :

Par l'action de l'acide nitreux ou mieux du nitrite de sodium en présence d'acide nitrique en excès ou du chlorure de nitrosyle AzOCl ou de l'éther nitreux, sur tous les composés aromatiques renfermant le groupe amidogène AzH^2.

$$C^6H^5.AzH^2, HCl + AzO^2H = C^6H^5 - Az = Az - Cl + 2H^2O$$
$$C^6H^4(OH).AzH^2 + AzO^2H + AzO^2H = C^6H^4.OH - Az = Az - AzO^3 + 2H^2O$$
$$C^{10}H^7.AzH^2 + AzOCl = C^{10}H^7 - Az = Az - Cl + H^2O$$

Par oxydation des sels d'hydrazines primaires.

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ H \end{matrix} \Big\rangle Az - Az \Big\langle \begin{matrix} SO^3K \\ H \end{matrix} + O = C^6H^5 - Az = Az - SO^3K + H^2O$$

Les *composés diazoamidés* s'obtiennent :

Par l'action ménagée de l'acide nitreux sur les amines en solution alcoolique.

$$2C^6H^5.AzH^2 + AzO^2H = C^6H^5 - Az = Az - AzH(C^6H^5) + 2H^2O$$

Par l'action des composés diazoïques sur les amines.

$$C^6H^5 - Az = Az - Cl + 2(C^6H^5.AzH^2)$$
$$= C^6H^5 - Az = Az - AzH(C^6H^5) + C^6H^5.AzH^2 + HCl$$

ALCOOLS

Ils dérivent des hydrocarbures aromatiques par substitution d'une ou plusieurs molécules d'oxhydryle OH à un ou plusieurs atomes d'hydrogène dans une ou plusieurs chaînes latérales de l'hydrocarbure.

La benzine, ne renfermant pas de chaînes latérales, ne peut donner d'alcool.

De même que les alcools de la série grasse, les alcools aromatiques peuvent, d'après le nombre d'oxhydryles qu'ils renferment, être divisés en alcools monatomiques, diatomiques, triatomiques, etc., et chacun de ces groupes pourra à son tour être subdivisé en trois classes : les alcools primaires, secondaires, tertiaires.

A l'hydrocarbure $C^6H^5 - CH^3$ correspond :

L'alcool $C^6H^5 - CH^2.OH$ monobasique primaire

A l'hydrocarbure $C^6H^5 — CH^2 — C^6H^5$ correspond :

L'alcool $C^6H^5 — CH.OH — C^6H^5$ monobasique secondaire

A l'hydrocarbure $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \right.$ correspond :

L'alcool $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^2.OH \\ CH^2.OH \end{matrix} \right.$ bibasique primaire

Propriétés. — Ils possèdent, au point de vue de leur fonction alcool, des propriétés analogues à celles des alcools correspondants de la série grasse.

Par oxydation, ils donnent des aldéhydes et des acides.

L'alcool $C^6H^5 — CH^2OH$ peut ainsi fournir :

L'amine $C^6H^5 — CH^2.AzH^2$
L'aldéhyde $C^6H^5 — CH\ O$
L'acide $C^6H^5 — CO.OH$.

Ils donnent facilement des éthers composés; tel est le benzoate d'éthyle $C^6H^5 — CH^2.O(C^2H^5)$.

Les dérivés de substitution halogénés, dans la chaîne latérale, des hydrocarbures aromatiques peuvent être considérés comme leurs éthers simples; tel est le chlorure de benzyle $C^6H^5 — CH^2Cl$ ou éther chlorhydrique de l'alcool benzylique $C^6H^5 — CH^2.OH$.

En dehors de ces propriétés qui leur sont communes avec celles des alcools de la série grasse, ils peuvent subir, dans le noyau, diverses modifications analogues à celles que peuvent subir les hydrocarbures aromatiques eux-mêmes.

Modes de formation. — Les alcools monobasiques s'obtiennent :

Par hydrogénation des aldéhydes ou des acétones correspondantes :

$$C^6H^5 — CHO + H^2 = C^6H^5 — CH^2.OH$$
$$C^6H^5 — CO — C^6H^5 + H^2 = C^6H^5 — CH.OH — C^6H^5$$

Par l'action de la potasse alcoolique sur leurs aldéhydes.

$$2(C^6H^5 — CH.O) + KOH = C^6H^5 — CH^2.OH + C^6H^5 — CO.OK$$

Par l'action de l'hydrogène naissant sur certain chlorures d'acides aromatiques.

Par transformations successives des hydrocarbures en dérivés chlorés ou bromés dans les chaînes latéra éthers composés et enfin par saponification de l'éthe

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \right. + 2Cl = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^2Cl \\ CH^3 \end{matrix} \right. + HCl$$

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^2Cl \\ CH^3 \end{matrix} \right. + C^2H^3AgO^2 = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^2(C^2H^3O^2) \\ CH^3 \end{matrix} \right. +$$

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^2(C^2H^3O^2) \\ CH^3 \end{matrix} \right. + KOH = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^2.OH \\ CH^3 \end{matrix} \right. + C^2H$$

Par l'action de l'hydrate de plomb, en présence d'ea rature élevée et en vase clos, sur les dérivés chlorés dans latérales des hydrocarbures.

$$2(C^6H^5 - CH^2Cl) + PbH^2O^2 = 2(C^6H^5 - CH^2.OH) + Pb$$

Les alcools polybasiques sont peu connus. Plusie préparés au moyen des dérivés polybromés des carbu pondants, puis, traitement par l'acétate d'argent et sapon l'éther obtenu.

Le styrolène $C^6H^5—CH=CH^2$, par l'intermédiaire de mure $C^6H^5—CHBr—CH^2Br$, fournit ainsi le phénylglyc $CH.OH—CH^2.OH$.

ALDÉHYDES PRIMAIRES

Elles dérivent des alcools aromatiques par perte de l groupe $CH^2.OH$.

Propriétés. — Elles possèdent des propriétés analogu des aldéhydes de la série grasse.

Elles forment avec le bisulfite de sodium des com tallisés facilement décomposables par les alcalis ou étendus.

Leurs propriétés réductrices sont moins énergiques que celles des aldéhydes de la série grasse.

La potasse les transforme en un mélange d'alcool et d'acide correspondants.

$$2(C^6H^5 - CH.O) + KOH = C^6H^5 - CH^2.OH + C^6H^5 - CO.OK$$

Chauffées avec l'anhydride d'un acide gras et le sel de sodium de l'acide correspondant elles donnent un acide aromatique non saturé.

$$C^6H^5 - CHO + CH^3 - CO.OH = C^6H^5 - CH = CH - CO.OH + H^2O$$

Elles s'unissent à l'ammoniaque pour former des hydramides avec élimination d'eau.

$$3C^7H^6O + 2AzH^3 = (C^7H^6)^3Az^2 + 3H^2O$$

Ces hydramides, chauffées avec des acides étendus, régénèrent l'aldéhyde, mais, chauffées en solution alcaline, elles se transforment en un alcali isomère plus stable.

Elles s'unissent aux phénols, en présence d'acide sulfurique, avec élimination d'une molécule d'eau, la réaction ayant lieu entre deux molécules d'aldéhyde et de phénol.

Modes de formation. — On les obtient :

Par les mêmes méthodes que celles employées pour la prépation des aldéhydes de la série grasse.

Par hydrogénation des chlorures d'acides aromatiques.

$$CH^3 - COCl + 2H = CH^3 - CHO + HCl$$

Par oxydation ménagée (ébullition avec nitrate de cuivre ou de plomb), des éthers nitriques ou chlorhydriques (hydrocarbures chlorés dans la chaîne latérale) des alcools correspondants.

$$2(C^6H^5 - CH^2Cl) + (AzO^2.O)^2Pb = 2(C^6H^5 - CHO) + 2AzO^2H + PbCl^2$$

Par l'action de la chlorhydrine chromique sur une solution sulfocarbonique des hydrocarbures à chaînes latérales.

$$C^6H^5 - CH^3 + 2(CrO^2Cl^2) = C^6H^5 - CHO + 2HCl + Cr^2O^3$$

Par l'action de la soude caustique et du chlorofo
hydrocarbures.

$$C^6H^6 + CHCl^3 + 3NaOH = C^6H^5 - CHO + 2H^2O + 3$$

Plusieurs d'entre elles se rencontrent dans divers pr
rels.

ALDÉHYDES SECONDAIRES OU ACÉTONE

Elles dérivent des alcools aromatiques secondaires
H^2 dans le groupe CH.OH.

Propriétés. — Elles possèdent des propriétés analog
des acétones de la série grasse.

Par hydrogénation, elles donnent les alcools second
pondants.

Elles s'unissent à l'ammoniaque et aux bisulfites
des composés cristallisables.

Modes de formation. — On les prépare :

Par les mêmes méthodes que celles employées pou
tion des acétones de la série grasse.

Par l'action de l'oxychlorure de carbone ou de
d'acides sur les hydrocarbures aromatiques en prése
rure d'aluminium.

$$2C^6H^6 + COCl^2 = C^6H^5 - CO - C^6H^5 + 2HCl$$
$$C^6H^6 + CH^3 - CO.Cl = C^6H^5 - CO - CH^3 + HC$$

Par l'action des acides sur la benzine en présence
phosphorique.

$$C^6H^6 + C^6H^5 - CO.OH = C^6H^5 - CO - C^6H^5 + H$$

ACIDES

Ils dérivent des alcools primaires par substitution, d
$CH^2.OH$ de O à H^2.

Leur basicité, comme dans la série grasse, est exprimée par le nombre de groupes CO.OH qu'ils renferment et leur atomicité par le nombre total d'hydroxyles OH alcooliques, phénoliques ou acides qu'ils contiennent (acides-alcools, acides-phénols, etc.).

Au point de vue de leur fonction acide, ils possèdent toutes les propriétés des acides de la série grasse et peuvent, comme ces derniers, donner des éthers, des chlorures, des anhydrides, des amides, etc.

Acides monatomiques.

Propriétés. — Distillés avec un excès de chaux, ils donnent l'hydrocarbure de la série inférieure.

$$C^6H^4.CH^3 - CO.OH + CaO = C^6H^5.CH^3 + CO^3Ca$$

Par distillation de leurs sels de calcium, ils donnent une acétone.

$$(C^6H^5 - CO.O)^2Ca = C^6H^5 - CO - C^6H^5 + CO^3Ca$$

Par distillation d'un mélange de leurs sels de calcium et de formiate de calcium, ils donnent l'aldéhyde correspondante.

$$(C^6H^5 - CO.O)^2Ca + (H - CO.O)Ca = 2(C^6H^5 - CHO) + 2CO^3Ca$$

L'acide nitrique les transforme en acides nitrés par substitution du groupe AzO^2 dans le noyau.

$$C^6H^5 - CO.OH + AzO^2.OH = C^6H^4.AzO^2 - CO.OH + H^2O$$

Les acides nitrés ainsi obtenus sont transformés par l'hydrogène naissant en acides amidés $C^6H^4\ AzH^2 - CO.OH$.

Le chlore et le brome réagissent sur eux comme sur les hydrocarbures.

A froid, la substitution a lieu dans le noyau : $C^6H^3Cl \left\langle \begin{matrix} CH^3 \\ CO.OH \end{matrix} \right.$

A température élevée, la substitution a lieu dans les chaînes latérales : $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^2Cl \\ CO.OH \end{matrix} \right.$. Il se forme ainsi un chlorure d'alcool qui,

par substitution de OH à Cl, donne un acide-alcool $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^2.OH \\ CO.OH \end{matrix} \right.$.

Par l'action des oxydants toutes leurs chaînes latérales sont successivement transformées en carboxyle, d'où résulte la formation d'acides polybasiques.

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^3 \\ CO.OH \end{matrix} \right. + 3O = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix} \right. + H^2O$$

Si le carboxyle de l'acide n'est pas uni directement au noyau, les chaînons intermédiaires sont détruits.

$$C^6H^5 - (CH^2 - CO.OH) + 3O = C^6H^5 - CO.OH + CO^2 + H^2O$$

Modes de formation. — On les obtient :

Par oxydation des aldéhydes ou des alcools correspondants.

Par oxydation ménagée des hydrocarbures ; la chaîne latérale qui renferme le plus d'atomes de carbone s'oxyde la première.

$$C^6H^3 \left\langle \begin{matrix} CH^3 \\ -CH^3 \\ C^3H^7 \end{matrix} \right. + 9O = C^6H^3 \left\langle \begin{matrix} CH^3 \\ -CH^3 \\ CO.OH \end{matrix} \right. + 2CO^2 + 3H^2O$$

Par saponification de leurs nitriles, obtenus par l'action du cyanure de potassium sur les dérivés monosulfonés ou monobromés des hydrocarbures.

$$C^6H^4.SO^3K - CH^3 + CAzK = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^3 \\ CAz \end{matrix} \right. + SO^3K^2$$

$$C^6H^4.Br - CH^3 + CAzK = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^3 \\ CAz \end{matrix} \right. + KBr$$

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^3 \\ CAz \end{matrix} \right. + KOH + H^2O = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^3 \\ CO.OK \end{matrix} \right. + AzH^3$$

Par l'action de l'oxychlorure de carbone sur les hydrocarbures en présence de chlorure d'aluminium. Il se forme un chlorure d'acide qu'on décompose ensuite par l'eau.

$$C^6H^6 + COCl^2 = C^6H^5 - COCl + HCl$$
$$C^6H^5 - COCl + H^2O = C^6H^5 - CO.OH + HCl$$

Par l'action du chloroxycarbonate d'éthyle sur les hydrocarbures bromés dans le noyau, en présence de sodium.

$$C^6H^4Br - CH^3 + CO\left\langle\begin{matrix}OC^2H^5\\CL\end{matrix}\right. + 2Na = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^3\\CO.O(C^2H^5)\end{matrix}\right.$$
$$+ NaBr + NaCl.$$

Par fusion d'un mélange du sel de potassium du dérivé sulfoné d'un hydrocarbure et de formiate de potassium.

$$C^6H^5.SO^3K + H - CO.OK = C^6H^5 - CO.OK + SO^3.KH.$$

Par l'action de l'anhydride carbonique sur un hydrocarbure, en présence de chlorure d'aluminium.

$$C^6H^6 + CO^2 = C^6H^5 - CO.OH$$

Acides diatomiques monobasiques.

On peut les diviser en deux classes :

Les *acides-alcools* $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$

Les *acides-phénols* $C^6H^3.OH\left\langle\begin{matrix}CH^3\\CO.OH\end{matrix}\right.$

Acides-alcools.

Propriétés. — Ils ne peuvent donner qu'une seule série de sels : $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2.OH\\CO.OM'\end{matrix}\right.$; mais peuvent fournir trois séries d'éthers :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2.OA'\\CO.OH\end{matrix}\right., \quad C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2.OH\\CO.OA'\end{matrix}\right., \quad C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2.OA'\\CO.OA'\end{matrix}\right..$$

Par oxydation, ils donnent : un acide-aldéhyde ou un acide-acétone :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^2.OH \\ CO.OH \end{matrix} \right. + O = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CHO \\ CO.OH \end{matrix} \right. + H^2O$$

$$C^6H^5 - CH.OH - CO.OH + O = C^6H^5 - CO - CO.OH + H^2O$$

puis un acide bibasique :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^2.OH \\ CO.OH \end{matrix} \right. + 2O = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix} \right. + H^2O$$

Par l'action des hydracides (HBr,HCl) ils échangent leur hydroxyle alcoolique contre Cl ou Br.

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^2.OH \\ CO.OH \end{matrix} \right. + HCl = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^2Cl \\ CO.OH \end{matrix} \right. + H^2O$$

Avec l'acide iodhydrique ils donnent un acide monatomique.

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^2.OH \\ CO.OH \end{matrix} \right. + 2IH = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^3 \\ CO.OH \end{matrix} \right. + H^2O + 2I$$

Modes de formation. — On les obtient :

Par l'action de la potasse à chaud ou de l'oxyde d'argent sur les dérivés chlorés ou bromés, dans la chaîne latérale, des acides monatomiques.

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^2Cl \\ CO.OH \end{matrix} \right. + KOH = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^2.OH \\ CO.OK \end{matrix} \right. + KCl$$

Par hydrogénation des acides-aldéhydes ou des acides-acétones monobasiques.

Acides-phénols.

Propriétés. — Ils peuvent donner trois séries de sels :

Les uns, par saturation de leur fonction acide ; ces sels sont les seuls pouvant être obtenus avec les carbonates métalliques, $C^6H^4.OH - CO.OM'$.

Les autres, par saturation de leur fonction phénolique, $C^6H^4,OM - CO,OH$.

Enfin ceux résultant de la saturation des fonctions acide et phénolique, $C^6H^4.OM' - CO.OM'$ ou $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} O \\ CO \end{matrix} \right\rangle M''$.

Ils peuvent également donner trois séries d'éthers.

Le chlore, le brome, l'acide azotique, l'acide sulfurique donnent avec eux, comme avec les acides monatomiques, des produits de substitution dans le noyau central.

Dans toutes leurs réactions leur oxhydryle phénolique se fait remarquer par une grande résistance à l'action des divers agents chimiques.

Par distillation, en présence de chaux, ces acides, surtout ceux appartenant à la série *ortho*, se décomposent en anhydride carbonique et phénol monovalent.

$$C^6H^4.OH - CO.OH + CaO = C^6H^5.OH + CO^2Ca$$

A froid, le perchlorure de phosphore détermine la substitution du Cl à l'oxhydryle du carboxyle.

$$C^6H^4.OH - CO.OH + PhCl^5 = C^6H^4.OH - COCl + PhOCl^3 + HCl$$

Le chlorure ainsi formé fait facilement la double décomposition avec l'eau, les bases, l'alcool.

$$C^6H^4.OH - COCl + H^2O = C^6H^4.OH - CO.OH + HCl$$

Mis en présence d'un excès d'acide, il donne naissance à un anhydride.

$$C^6H^4.OH - CO.CL + C^6H^4.OH - CO.OH = \begin{matrix} C^6H^4.OH - CO \\ C^6H^4.OH - CO \end{matrix} \Big\rangle O + HCl$$

A chaud le perchlorure de phosphore détermine la substitution du Cl aux deux oxhydryles, acide et phénolique.

$$C^6H^4.OH - CO.OH + 2PhCl^5 = C^6H^4.Cl - COCl + 2PhOCl^3 + 2HCl$$

Le dichlorure ainsi formé ne subit de transformation par l'eau ou l'alcool que dans la chaîne CO.Cl, mais l'hydrogène naissant peut le transformer en acide monatomique.

$$C^6H^4Cl - CO.Cl + H^2 + H^2O = C^6H^5 - CO.OH + 2\,HCl$$

Ces dichlorures, en présence d'un excès d'acide
anhydrides.

$$C^6H^4Cl - COCl + C^6H^4.OH - CO.OH = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO - O \\ O - CO \end{matrix} \right.$$

Par l'action de la potasse et d'un iodure, les
donnent des éthers dialcooliques.

$$C^6H^4.OH - CO.OH + 2KOH = C^6H^4.OK - CO.OK +$$
$$C^6H^4.OK - CO.OK + 2CH^3I = C^6H^4.O(CH^3) - CO.O(CH$$

qui, par les alcalis, se transforment en éther-acide.

$$C^6H^4.O(CH^3) - CO.O(CH^3) + KOH = C^6H^4.O(CH^3) - CO.OI$$

et, par l'ammoniaque, en éther-amide.

$$C^6H^4.O(CH^3) - CO.O(CH^3) + AzH^3 = C^6H^4.O(CH^3) - COAzH$$

Les chlorures d'acides les transforment en éthers-

$$C^6H^4.OH - CO.OH + C^2H^3O.Cl = C^6H^4.O(C^2H^3O) - CO.O$$

Modes de formation. — On les obtient :

Par oxydation, au moyen de l'acide chromique ou
fondante, des phénols monatomiques à chaînes latéral

$$C^6H^4.OH - CH^3 + 3O = C^6H^4.OH - CO.OH + H^2$$

Par l'action de l'anhydride carbonique sur un phé
chauffé à 200° ou sur un phénol, en présence de chlor
nium.

$$C^6H^5.ONa + NaOH + CO^2 = C^6H^4.ONa - CO.ONa +$$

Par l'action de la potasse fondante sur les sels de po
acides monatomiques sulfonés ou halogénés.

$$C^6H^4(SO^3K) - CO.OK + KOH = C^6H^4.OH - CO.OK +$$
$$C^6H^4Br - CO.OK + KOH = C^6H^4.OH - CO.OK + K$$

Par l'action de l'acide azoteux sur les amines acid
par réduction des dérivés mononitrés des acides mona

$$C^6H^4.AzH^2 - CO.OH + AzO^2H = C^6H^4.OH - CO.OH + H^2$$

Acides diatomiques bibasiques.

Ils renferment deux carboxyles CO.OH et peuvent donner deux séries de sels et d'éthers. Ils possèdent des propriétés analogues à celles des acides diatomiques de la série grasse.

Propriétés. — Distillés avec de la chaux, ils donnent d'abord, par perte de CO^2, un acide monatomique.

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix} \right. = C^6H^5 - CO.OH + CO^2$$

puis, à une température plus élevée, ils perdent deux CO^2 et donnent un hydrocarbure aromatique.

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix} \right. = C^6H^6 + 2CO^2$$

Par l'action de la chaleur ou des déshydratants, ils donnent, sans se doubler, un anhydride

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix} \right. = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle O + H^2O$$

susceptible de se combiner avec divers phénols ou hydrocarbures aromatiques.

Modes de formation. — On les obtient :

Par des méthodes analogues à celles employées pour la préparation des acides aromatiques monatomiques ou des acides diatomiques bibasiques de la série grasse.

Acides polyatomiques.

Leurs propriétés et leurs modes de formation sont les mêmes que ceux des acides mono et diatomiques. Beaucoup n'ont été obtenus que par des procédés tout spéciaux ou ont été extraits directement des produits naturels.

AMIDES, AMIDINES, NITRILES

Leur constitution, leur mode de formation, leurs propriétés générales sont les mêmes que dans la série grasse.

A l'acide $C^6H^5 — CO.OH$ par exemple correspondent :

L'amide $C^6H^5 — CO.AzH^2$
L'amidine $C^6H^5 — C(AzH)(AzH^2)$
Le nitrile $C^6H^5 — CAz$.

SÉRIE AROMATIQUE

HYDROCARBURES

SÉRIE BENZINIQUE

BENZINE. C^6H^6

Propriétés. — Liquide mobile, incolore, bouillant à 80°,3 (h = 0,760), cristallisable à + 4°,5, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, $D_0 = 0,8995$, $D_{20} = 0,8846$.

Elle dissout le soufre, le phosphore, l'iode, le camphre, le caoutchouc, etc...

Dans un tube chauffé au rouge, sa vapeur se décompose principalement en diphényle et hydrogène,

Les agents oxydants l'attaquent difficilement avec formation d'acides formique et oxalique.

Le sodium et le potassium sont sans action sur elle, au moins jusqu'à 200°. En présence du chlorure d'aluminium et du chlorure de zinc, elle réagit sur un grand nombre de composés organiques.

Fabrication. — La benzine s'extrait des *benzols* (mélange de benzine, toluène, xylène... Voir *Distillation du goudron de houille*), par distillations fractionnées dans un appareil à colonne, analogue à ceux employés pour la rectification des alcools.

Le benzol, introduit dans la chaudière, est porté à l'ébullition à l'aide d'un serpentin traversé par un courant de vapeur.

Les vapeurs d'hydrocarbures traversent la colonne dans laquelle s'effectue un premier fractionnement, puis se rendent dans une série de récipients sphériques, maintenus à une température de 78-80° au moyen d'une solution de chlorure de calcium

chauffée par un serpentin de vapeur. Les carbures, bou dessous de 80°, sont condensés et ramenés dans la colon que les vapeurs de benzine vont se rendre dans le serpe

Lorsque l'appareil fonctionne régulièrement, il arrive

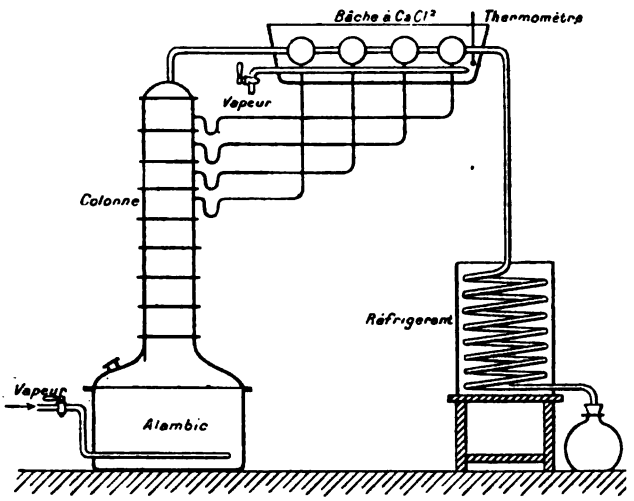


Fig. 219.

d'un certain temps, que la distillation s'arrête; on chauffe bâche à 108-110°, du toluène passe et vient se condenser dans gérant. On peut ainsi obtenir successivement la benzine, le t le xylène... en augmentant progressivement la température quide dans l'appareil distillatoire et maintenant toujours la rature de la bâche à 2 ou 3 degrés au-dessous du point d'éb de l'hydrocarbure que l'on veut obtenir.

Les produits intermédiaires, recueillis chaque fois qu élève la température de la bâche, étant des mélanges de l' carbure que l'on vient de distiller et de celui qui va distille mis de côté pour être rectifiés séparément.

DÉRIVÉS CHLORÉS

Benzine monochlorée. C^6H^5Cl

Bout à 133°. $D_0 = 1,128$.

Benzines dichlorées. $C^6H^4Cl^2$

Ortho. — Bout à 179°. $D_0 = 1,3278$.
Méta. — Bout à 172°. $D_0 = 1,307$.
Para. — Fond à 53°, bout à 173°

Benzines trichlorées. $C^6H^3Cl^3$

(1,2,4.) Fond à + 17°, bout à 206°.
(1,3,5.) Fond à 63°, bout à 208°,5.
(1,2,3.) Fond à 53-54°, bout à 218-219°.

Benzines tétrachlorées. $C^6H^2Cl^4$

(1,2,4,5.) Fond à 139°, bout à 240-245°.
(1,3,4,5.) Fond à 35°, bout à 253°.
(1,2,3,4.) Fond à 45-46°, bout à 254°.

Benzines pentachlorées. C^6HCl^5

α. — Fond à 74°, bout à 272°.
β. — Fond à 175° et, après sa solidification, à 198°.

Benzine perchlorée. C^6Cl^6

Fond à 220-226°, bout vers 320°.

DÉRIVÉS BROMÉS

Benzine monobromée. C^6H^5Br

Bout à 155°. $D_0 = 1,5177$.

Benzines dibromées. C^6H^4Br

Ortho. — Bout à 223°.
Méta. — Bout à 219°.
Para. — Fond à 89°, bout à 219°.

Benzines tribromées. $C^6H^3Br^3$

(1,2,3.) Fond à 87°.
(1,2,4.) Fond à 44°, bout à 275-276°.
(1,3,5.) Fond à 118-119°, bout vers 278°.

Benzines tétrabromées. $C^6H^2Br^4$

(1,2,3,5.) Fond à 97-99°.
(1,2,4,5.) Fond à 175-176°.

Benzine pentabromée. C^6HBr^5

Volatile vers 240°, sans fondre.

Benzine hexabromée. C^6Br^6

Sublimable vers 300°, sans fondre.

DÉRIVÉS NITRÉS

Mononitrobenzine. $C^6H^5 - AzO^2$

Propriétés. — Huile jaunâtre, d'odeur d'amandes amèr lant à 219-220°, solidifiable à + 3°, insoluble dans l'eau dans l'alcool et l'éther. $D_0 = 1,2$.

L'hydrogène naissant, produit par un mélange d'acide acétique ou d'acide chlorhydrique, la transforme e

$$C^6H^5.AzO^2 + 3H^2 = C^6H^5.AzH^2 + 2H^2O$$

Avec l'amalgame de sodium on obtient de l'azoxybenzi

$$2C^6H^5.AzO^2 + 3H^2 = C^6H^5 - Az \underset{O}{\diagup\diagdown} Az - C^6H^5 + 3H^2O$$

de l'azobenzine,

$$2C^6H^5.AzO^2 + 4H^2 = C^6H^5 - Az = Az - C^6H^5 + 4H^2O$$

de l'hydrazobenzine.

$$2C^6H^5.AzO^2 + 5H^2 = C^6H^5 - AzH - AzH - C^6H^5 + 4H^2$$

L'acide nitrique concentré la transforme en dinitrobenzine.

Fabrication. — On l'obtient par l'action d'un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique (2 parties d'acide nitrique à 40° B. et 1 partie d'acide sulfurique à 66°) sur la benzine.

$$C^6H^6 + AzO^3H = C^6H^5.AzO^2 + H^2O$$

L'opération se fait dans des chaudières en fonte de 1,000 à 1,500 litres de capacité munies d'un agitateur. On y introduit la benzine en une seule fois et, par le tube recourbé en S, on y fait arriver peu à peu le mélange acide. Au commencement, on modère la réaction en faisant circuler de l'eau froide dans la chemise en tôle qui entoure la chaudière, mais, vers la fin, on laisse la température s'élever jusqu'à 80-90°.

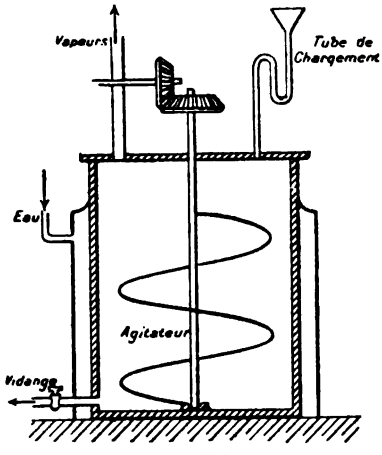


Fig. 220.

Si l'opération est bien conduite, le dégagement de vapeurs nitreuses est presque nul. Au bout de 6 à 8 heures, l'opération est terminée. On laisse poser. Par le robinet de vidange, on soutire d'abord l'acide qui s'est réuni à la partie inférieure et qui, renfermant la totalité de l'acide sulfurique employé, est utilisé pour la fabrication de l'acide azotique, puis on recueille la nitrobenzine qu'on débarrasse de la benzine qu'elle renferme par une distillation dans un courant de vapeur. Le produit distillé, renfermant un mélange à parties à peu près égales de benzine et de nitrobenzine, [illegible] dans une autre opération et la nitrobenzine, restant comme [illegible]st soumise à un lavage, d'abord à l'eau alcaline, puis à [illegible]ans une cuve en bois traversée de bas en haut par un [illegible] L'eau de lavage, avant d'être rejetée au dehors, [illegible]es semblables où la nitrobenzine entraînée se

Après repos, la nitrobenzine vient à se réunir à la
rieure des cuves et est soutirée par un robinet.

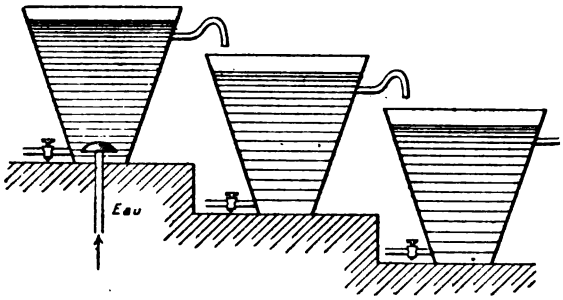


Fig. 221.

Applications. — La nitrobenzine est employée pour
tion de l'aniline et, en parfumerie, sous le nom d'*essen*
bane.

Dinitrobenzines. $C^6H^4(AzO^2)^2$

On les obtient en ajoutant de la mononitrobenzine à u
volumes égaux, d'acide azotique ($d = 1,54$) et d'acide
fumant; on chauffe, on précipite par l'eau et on sépa
trobenzines par des cristallisations dans l'alcool.

La modification *méta* est celle qui se forme en plus gr
tité.

Ortho. — Fond à 117°, 9. Solubilité dans l'alcool : 3
+ 25.

Méta. — Fond à 89°, 8. Solubilité dans l'alcool : 5,
+ 24.

Para. — Fond à 171-172°. Peu soluble dans l'alcool.

Trinitrobenzine. $C^6H^3(AzO^2)^3$

Elle fond à 121-122°.

On l'obtient en chauffant en tubes scellés à 130-140°
tadinitrobenzine avec un mélange d'acide nitrique co
d'acide sulfurique fumant.

DÉRIVÉS SULFONIQUES

Acide benzine-sulfonique. $C^6H^5 — SO^2.OH$
(*Acide phényl-sulfonique.*)

Liquide sirupeux, pouvant cristalliser, très soluble dans l'eau.

On l'obtient en dissolvant à froid de la benzine dans de l'acide sulfurique fumant ou dans de l'acide sulfurique ordinaire à la température de 80-90°, on étend d'eau, on sature par du carbonate de baryum et on filtre. La liqueur filtrée est précipitée par du sulfate de cuivre; on décompose le sel de cuivre par de l'hydrogène sulfuré et on fait évaporer.

Ses sels sont cristallisables, solubles dans l'eau et l'alcool.

Acides benzine-disulfoniques. $C^6H^4 = (SO^2OH)^2$
(*Acides phényl-disulfoniques.*)

Les dérivés méta et para s'obtiennent par l'action, à chaud, de l'acide sulfurique fumant sur l'acide benzine-sulfonique ou sur la benzine. On les sépare par cristallisation de leurs sels de potassium ; le sel para étant le plus soluble dans l'eau.

Acide benzine-trisulfonique. $(C^6H^3\ (SO^2.OH)^3)_{(1.3.5)}$
(*Acide phényl-trisulfonique.*)

Aiguilles renfermant $3H^2O$, décomposables vers 100°.

On l'obtient par l'action d'un mélange d'acide sulfurique fumant et d'anhydride phosphorique sur la benzine à 280°.

TOLUÈNE ou MÉTHYLBENZINE. $C^6H^5 — CH_3$

Propriétés. — Liquide incolore, bouillant à 110°,3, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone. $D_{15} = 0,8702$.

Avec l'acide picrique, il donne un picrate en aiguilles jaunes, peu stable.

Dans un tube chauffé au rouge, sa vapeur se décompose prin-

cipalement en benzine, dibenzyle, naphtaline, anthracène, thrène.

Les agents oxydants le transforment en acide $C^6H^5 — CO.OH$.

Le chlore et le brome donnent des produits de substi dans le noyau, soit dans la chaîne latérale. A basse te la substitution a lieu dans le groupe C^6H^5, principaleme positions ortho et para ; à l'ébullition, la substitution dans le groupe CH^3.

Fabrication. — On l'extrait des benzols (voir *Distillati dron de houille*) au moyen du même appareil que celu pour la préparation de la benzine (p. 684).

DÉRIVÉS CHLORÉS (*dans le noyau*)

Monochlorotoluènes. $C^6H^4Cl — CH^3$

Ortho. — Bout à 158°.
Méta. — Bout à 156°.
Para. — Bout vers 158-160°, solidifiable à 0°.

Dichlorotoluène. $C^6H^3Cl^2 — CH^3$

Bout à 200°.

Trichlorotoluènes. $C^6H^2Cl^3 — CH^3$

$Cl^3_{(2\cdot3\cdot4)}\ C^6H^3_{(1)}$. — Fond à 41°, bout à 231°.
$Cl^3_{(2\cdot4\cdot5)}\ CH^3_{(1)}$. — Fond à 82°, bout à 229°.

Tétrachlorotoluènes. $C^6HCl^4 — CH^3$

a. — Fond à 91°,5, bout à 271°.
b. — Liquide bouillant à 280-290°.

Pentachlorotoluènes. $C^6Cl^5 — CH^3$

Fond à 218°. Bout à 301°.

DÉRIVÉS BROMÉS (*dans le noyau*)

Monobromotoluènes. $C^6H^4Br - CH^3$

Ortho. — Bout à 181°. D = 1,401.
Méta. — Bout à 184°. D = 1,40.
Para. — Fond à 28°,5. Bout à 184°,6.

Dibromotoluènes. $C^6H^3Br^2 - CH^3$

$Br^2_{(2,3)}$ $CH^3_{(1)}$. — Fond à 27°,4.
$Br^2_{(2,4)}$ $CH^3_{(1)}$. — Liquide.
$Br^2_{(2,5)}$ $CH^3_{(1)}$. — Bout à 236°.
$Br^2_{(2,6)}$ $CH^3_{(1)}$. — Bout à 426°.
$Br^2_{(3,5)}$ $CH^3_{(1)}$. — Fond à 39°. Bout à 246°.

Tribromotoluènes. $C^6H^2Br^3 - CH^3$

$Br^3_{(2,3,4)}$ $CH^3_{(1)}$. — Fond à 44°,5.
$Br^3_{(2,3,5)}$ $CH^3_{(1)}$. — Fond à 52°,5.
$Br^3_{(2,4,5)}$ $CH^3_{(1)}$. — Fond à 112°.
$Br^3_{(2,4,6)}$ $CH^3_{(1)}$. — Fond à 66°, bout à 290°.
$Br^3_{(2,5,6)}$ $CH^3_{(1)}$. — Fond à 58-59°.
$Br^3_{(3,4,5)}$ $CH^3_{(1)}$. — Fond à 88-89°.

Tétrabromotoluènes. $C^6HBr^4 - CH^3$

$Br^4_{(2,3,4,5)}$ — $CH^3_{(1)}$. — Fond à 111°-111°,5.
$Br^4_{(2,3,4,6)}$ — $CH^3_{(1)}$. — Fond à 105-106°.
$Br^4_{(2,3,5,6)}$ — $CH^3_{(1)}$. — Fond à 116-117°.

Pentabromotoluène. $C^6Br^5 - CH^3$

Fond à 283-285°.

DÉRIVÉS CHLORÉS (*dans la chaîne*).

Chlorure de benzyle. $C^6H^5 - CH^2Cl$.

Liquide bouillant à 183°. $D_{14} = 1,107$.

On l'obtient par l'action du chlore sur le toluène bouillant. L'opération se fait dans de grands ballons de verre chauffés au bain de sable et munis d'un cohobateur pour condenser les vapeurs de toluène et de chlorure de benzyle entraînées. Lorsqu'un thermomètre, plongeant dans le liquide, indique une température de 140-145°, on arrête le courant de chlore et on soumet le liquide à la distillation. Tout ce qui passe avant 180° est mis de côté pour être soumis de nouveau à l'action du chlore et le chlorure de benzyle est recueilli de 180 à 185°.

Chlorure de benzylène. $C^6H^5 - CHCl^2$.

Liquide bouillant à 207°. $D_{15} = 1,2557$.

On l'obtient par l'action prolongée du chlore sur le toluène bouillant.

Chlorure de benzylène chloré. $C^6H^5 - CCl^3$

Liquide décomposable vers 160°.

On l'obtient par l'action du perchlorure de phosphore sur le chlorure de benzoyle.

DÉRIVÉS BROMÉS (*dans la chaîne*).

Bromure de benzyle. $C^6H^5 - CH^2Br$.

Liquide bouillant à 202°. $D_{22} = 1,438$.

On l'obtient, comme le chlorure de benzyle, en remplaçant le courant de chlore par des vapeurs de brome et ne recueillant que les produits distillant de 195 à 205°.

Bromure de benzylène $C^6H^5 - CHBr^2$.

Liquide bouillant vers 130° ($h = 20^{mm}$).

DÉRIVÉS NITRÉS

Mononitrotoluènes. $C^6H^4 (AzO^2) — CH^3$

Fabrication. — Les nitrotoluènes s'obtiennent par l'action d'un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique sur le toluène. L'opération se fait dans les mêmes appareils que ceux employés pour la fabrication de la nitrobenzine (page 688). Il se produit toujours un mélange d'ortho et de paranitrotoluène, en proportions variables, suivant les conditions de l'expérience.

Pour les séparer, on refroidit leur mélange à + 8° ; la majeure partie du paranitrotoluène cristallise. On le sépare au moyen d'une essoreuse et la partie liquide est soumise à la distillation dans un courant de vapeur. On obtient d'abord une huile riche en orthonitrotoluène qu'on met de côté, puis un mélange d'ortho et de paranitrotoluène et, vers la fin, une huile qui se solidifie par le refroidissement et qu'on essore pour en séparer une nouvelle quantité de paranitrotoluène. Quant au produit intermédiaire, on l'emploie tel quel pour la fabrication des mélanges d'ortho et de paratoluidine.

Orthonitrotoluène. — Liquide jaunâtre, bouillant à 222°,5. $D_{22} = 1,163$.

Métanitrotoluène. — Liquide bouillant à 230°,5, cristallisable à + 15°. $D_{22} = 1,168$.

Paranitrotoluène. — Cristaux fusibles à 52°, bouillant à 235°,5.

Dinitrotoluènes. $C^6H^3 (AzO^2)^2 — CH^3$

$AzO^2 (_{2,4}) — CH^3 (_1)$. — Fond à 70°. Bout vers 300°.
$AzO^2 (_{2,4}) — CH^3 (_1)$. — Fond à 60-61°.
$AzO^2 (_{2,x}) — CH^3 (_1)$. — Liquide bouillant à 286°.
$AzO^2 (_{2,x}) — CH^3 (_1)$. — Fond à 60°.

Trinitrotoluène. $C^6H^2 (AzO^2)^3 — CH^3$

Fond à 79-80°.

DÉRIVÉS SULFONIQUES

Acides toluène-monosulfoniques. C^6H^4 (SO^3H)

On les obtient par l'action de l'amalgame de s
acides bromo-toluène-sulfoniques correspondants.

Par l'action de l'acide sulfurique fumant sur
n'obtient que les modifications ortho et para, qu'o
par cristallisation de leurs sels de potassium.

Acide ortho. — Cristaux solubles dans l'eau.
solubles et cristallisables.

Acide méta. — Masse cristalline déliquescente.
solubles et cristallisables.

Acide para. — Cristaux fusibles à 105°.

Acides toluène-disulfoniques. C^6H^3 $(SO^3H)^2$ —

On les prépare par l'action de l'acide sulfurique
ou mélangé d'anhydride phosphorique, sur le toluèn

Acide α. — Masse sirupeuse déliquescente, solub
et l'alcool. Ses sels sont solubles et difficilement cris

Acide β. — Ses sels sont solubles et cristallisables

Acide γ. — Masse déliquescente. Son sel de bar
luble dans l'eau.

Acide toluène-trisulfonique. C^6H^2 $(SO^3H)^3$ — C

On l'obtient par l'action, à 200°, de la chlorhydrin
sur l'α-toluène disulfonate de potassium.

Cristaux solubles dans l'eau. Ses sels sont cristallis

ÉTHYLBENZINE. $C^6H^5 — CH^2 — CH^3$ ou C^6H

Liquide bouillant à 135°.

Par oxydation elle donne de l'acide benzoïque.

On l'obtient par l'action du sodium sur un mélange de monobromobenzine et de bromure d'éthyle en solution dans l'éther.

PHÉNYLÈTHYLÈNE. $C^6H^5 - CH = CH^2$

(Cinnamène styrolène.)

Huile incolore, bouillant à 145°, soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone. D = 0,924.

Par oxydation il donne de l'acide benzoïque $C^6H^5 - CO.OH$ et, par réduction, de l'éthylbenzine $C^6H^5 - CH^2 - CH^3$.

Par l'action des acides étendus à 150-200° ou simplement par le temps, le styrolène se polymérise et se transforme en *dicinnamène* ou *distyrol* $(C^8H^8)^2$ et *métacinnamène* ou *métastyrol* $(C^8H^8)^x$ qui, à 320°, distille en régénérant le styrolène.

On l'obtient par distillation sèche du cinnamate de calcium ou par distillation avec de l'eau du styrax liquide qui renferme du cinnamène tout formé.

XYLÈNES ou DIMÉTHYLBENZINES. $C^6H^4 = (CH^3)^2$

Les xylènes s'extraient, comme la benzine et le toluène, des essences légères de houille (voir *Distillation du goudron de houille*); mais on obtient toujours un mélange d'ortho, de méta et de paraxylène qu'on ne peut séparer par distillations fractionnées.

ORTHOXYLÈNE. $C^6H^4 = (CH^3)^2_{(1,2)}$

Liquide bouillant à 142-143°, se solidifiant à — 28°. Par oxydation, il donne de l'acide orthotoluique $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^3_{(1)} \\ CO.OH_{(2)} \end{matrix} \right.$, puis de l'acide ortho-phtalique $C^6H^4 = (CO.OH)_{(1,2)}$

On l'obtient pur par décomposition, au moyen de l'acide chlorhydrique à 200°, de l'orthoxylène-sulfonate de sodium préparé avec le xylène brut du goudron de houille.

MÉTAXYLÈNE. $C^6H^4 = (CH^3)^2_{(1.3)}$

Liquide bouillant à 137-138°. Par oxydation il donne de l'acide métatoluique $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^3_{(1)} \\ CO.OH_{(3)} \end{matrix} \right.$ puis de l'acide isophtalique $C^6H^4 = (CO.OH)^2_{(1.3)}$.

On l'obtient pur par l'action prolongée de l'acide nitrique bouillant, étendu de 6 parties d'eau, sur le xylène brut de houille. Le métaxylène reste inattaqué, tandis que les ortho et paraxylènes sont oxydés.

PARAXYLÈNE. $C^6H^4 = (CH^3)^2_{(1.4)}$

Cristaux fusibles à + 15°, bouillant à 136-137°.

Par oxydation il donne de l'acide paratoluique $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^3_{(1)} \\ CO.OH_{(4)} \end{matrix} \right.$ et de l'acide téréphtalique $C^6H^4 = (CO.OH)^2_{(1.4)}$.

On l'obtient pur par l'action, sur le xylène brut de houille, de l'acide sulfurique qui dissout l'ortho et le métaxylène et laisse le paraxylène inattaqué.

DÉRIVÉS NITRÉS DES XYLÈNES

Mononitroxylènes. $C^6H^3(AzO^2) = (CH^3)^2$

Les nitroxylènes se préparent, comme la nitrobenzine ou les nitrotoluènes (p. 688), par l'action d'un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique sur le xylène brut de houille. On obtient un mélange formé en grande partie de nitrométaxylène et de nitroparaxylène qu'on n'a pas intérêt, dans l'industrie, à séparer l'un de l'autre. Ce mélange est employé tel quel pour la fabrication des xylidines dont la séparation est plus facile que celle des nitroxylènes qui leur ont donné naissance.

Mononitroorthoxylènes.

$C^6H^3(AzO^2)_{(3)} = (CH^3)^2_{(1.2)}$. Liquide bouillant à 250°.
$C^6H^3(AzO^2)_{(4)} = (CH^3)^2_{(1.2)}$. Cristaux fusibles à 29°, bouillant à 258°.

Mononitrométaxylènes.

$C^6H^3(AzO^2)_{(4)} = (CH^3)^2{}_{(1,3)}$. Liquide bouillant à 245°,5.
$C^6H^3(AzO^2)_{(5)} = (CH^3)^2{}_{(1,3)}$. Cristaux fusibles à 67°, bouillant à 255°.

Mononitroparaxylène.

$C^6H^3(AzO^2)_{(2)} = (CH^3)^2{}_{(1,4)}$. Liquide bouillant à 238-239°.

DÉRIVÉS SULFONIQUES DES XYLÈNES

Acides xylènemonosulfoniques. $C^6H^3(SO^3H) = (CH^3)^2$.

Acide ortho. — On l'obtient en traitant à une douce chaleur le xylène brut par de l'acide sulfurique ordinaire qui ne dissout que l'ortho et le métaxylène. La solution sulfurique, étendue d'eau, est saturée par du carbonate de calcium, filtrée et précipitée par un petit excès de carbonate de sodium. Par évaporation, l'orthoxylène-sulfonate de sodium cristallise et le métaxylène-sulfonate de sodium reste dans les eaux mères.

Acide méta. — On l'extrait, à l'état de sel de sodium, des eaux mères de cristallisation de l'orthoxylène-sulfonate de sodium.

Acide para. — Cristaux solubles dans l'eau, peu solubles dans l'acide sulfurique étendu.

On l'obtient par l'action de l'acide sulfurique sur le paraxylène.

CUMÈNES. C^9H^{12}

Le cumène de houille s'extrait, par distillations fractionnées, des huiles de houille bouillant de 150 à 175°. C'est un mélange de deux triméthylbenzines : le mésitylène et le speudocumène.

Le *mésitylène* $C^6H^3 \equiv (CH^3)^3{}_{(1,3,5)}$ est un liquide bouillant à 163°. Avec l'acide nitrique fumant, il donne un dérivé nitré $C^9H^{11}(AzO^2)$ fusible à 44°, bouillant vers 250°, que les agents réducteurs transforment en *amidomésitylène* ou *mésidine* $C^9H^{11}(AzH^2)$, huile

bouillant à 228°, solidifiable à 0°, formant avec les sels cristallisables.

Le *speudocumène* $C^6H^3 \equiv (CH^3)^3_{(1,3,5)}$ bout à 166°. A nitrique fumant il donne un dérivé mononitré C^9H^{11} (A à 71°, bouillant à 265°, que les agents réducteurs trans *speudocumidine* C^6H^3 $(AzH^2) \equiv (CH^3)^3$ fusible à 62°.

CYMÈNES. $C^{10}H^{14}$

Le *paracymène* ou *paraméthylpropylbenzine* $C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \end{cases}$ est le seul que l'on rencontre dans la nature. Il b $D_0 = 0,874$.

On peut l'extraire, par de nombreuses distillations fr des huiles de houille distillant de 150 à 200°.

Pour le débarrasser complètement de la naphtaline en dissolution, on le mélange avec une solution alco centrée et tiède d'acide picrique, il se dépose du picrate line et la liqueur surnageante, additionnée d'eau ammoni surnager le carbure qu'on rectifie.

Le cymène se rencontre dans un grand nombre naturelles, particulièrement dans l'essence de cumin d l'extraire par distillation avec de la soude caustiqu forme l'hydrure de cumyle en cuminate de sodium qu la cornue.

Le cymène se forme encore par l'action de divers que l'anhydride phosphorique ou le pentasulfure de ph le camphre, le thymol, le carvacrol ou par l'action de la potasse ou du gris de zinc sur le bibromure de térél

Traité par l'acide nitrique fumant à la température il donne deux mononitrocymènes $C^{10}H^{13}$ (AzO^2), l'un l lable dans un courant de vapeur d'eau, l'autre s à 124°,5.

SÉRIE DU DIPHÉNYLE

DIPHÉNYLE. $C^6H^5 — C^6H^5$

Cristaux fusibles à 70°,5, bouillant à 250°. Il accompagne la benzine toutes les fois que celle-ci prend naissance par réaction pyrogénée.

On l'obtient en faisant tomber de la benzine goutte à goutte dans un tube de fer chauffé au rouge vif.

DICRÉSYLES ou DITOLYLES. $(CH^3)\ C^6H^4 — C^6H^4\ (CH^3)$

L'un est cristallisé, fusible à 121°, bouillant à 280°, l'autre est un liquide bouillant vers 272°.

DITOLYLE. $(CH^3)^2.\ C^6H^3 — C^6H^3.\ (CH^3)^2$

Liquide bouillant à 290-295°.

TRIPHÉNYLBENZINE. $C^6H^3 \equiv (C^6H^5)^3$

Cristaux fusibles à 170°, bouillant vers 440°.

On le rencontre dans les parties les moins volatiles des anthracènes bruts.

SÉRIE DU PHÉNYLMÉTHANE

DIPHÉNYLMÉTHANE. $C^6H^5 — CH^2 — C^6H^5$

Cristaux fusibles à 24-25°, bouillant à 262°, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

On l'obtient par l'action du chlorure de benzyle sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium.

TRIPHÉNYLMÉTHANE. $(C^6H^5)^2 = CH - C^6H^5$

Cristaux fusibles à 92°5, bouillant à 358°, solubles dans l'alcool bouillant, l'éther, la benzine, le chloroforme, l'acide acétique.

Par oxydation il donne du triphénylcarbinol $(C^6H^5)^2 = C.OH - C^6H^5$, d'où dérive la pararosaniline.

L'acide nitrique fumant le transforme en trinitrotriphénylméthane $(C^6H^4.AzO^2)^2 = CH - C^6H^4 (AzO^2)$ sous forme d'une poudre jaune cristalline, fusible à 206-207°.

On l'obtient par l'action du chlorure d'aluminium sur un mélange de benzine et de chloroforme.

A un mélange de 1,100 grammes de benzine et 200 grammes de chloroforme on ajoute peu à peu 200 grammes de chlorure d'aluminium, on chauffe deux heures à l'ébullition, on précipite par l'eau et on soumet le produit à des distillations fractionnées.

On obtient successivement de la benzine, du diphénylméthane, puis, au-dessus de 300°, du triphénylméthane qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

CRÉSYLDIPHÉNYLMÉTHANE. $(C^6H^5)^2 = CH - C^6H^4.CH^3$

Cristaux fusibles à 59-60°.

DICRÉSYLPHÉNYLMÉTHANE. $(C^6H^4.CH^3)^2 = CH - C^6H^5$

Cristaux fusibles à 33-35°, bouillant à 360-363°.

SÉRIE DE L'ANTHRACÈNE

ANTHRACÈNE. $C^{14}H^{10}$ ou $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH \\ | \\ CH \end{matrix} \right\rangle C^6H^4$

Propriétés. — Cristaux lamelleux, blancs, à fluorescence violette, fusibles à 213°, sublimables, bouillant vers 360°. Il est insoluble

dans l'eau. L'alcool absolu en dissout 0,076 p. 100 à + 16° et 0,83 p. 100 à l'ébullition ; le toluène 0,92 p. 100 à + 16° et 12,94 p. 100 à l'ébullition. Il est très peu soluble dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone.

Sa solution benzinique, exposée à la lumière, laisse déposer des cristaux de paranthracène fusibles à 244° en se transformant en anthracène.

L'acide sulfurique fumant, à froid, et l'acide sulfurique ordinaire, à chaud, le transforment en dérivés sulfoniques.

Les oxydants le transforment en anthraquinone. Avec l'acide picrique, en solution dans la benzine bouillante, il donne, par le refroidissement, des cristaux rouge-rubis de picrate d'anthracène, fusibles à 170°, décomposables par l'ammoniaque ou par un excès d'alcool.

Avec la dinitroanthraquinone il donne des cristaux d'un beau violet-rouge.

Modes de formation. — L'anthracène prend naissance :

Par l'action de la chaleur rouge sur le toluène, le xylène, le cumène, le térébenthène ou des mélanges de styrolène et de benzine ou de benzine et d'éthylène :

Par distillation, avec de la poudre de zinc, de l'alizarine, de l'anthraquinone, de la purpurine, etc...

Fabrication. — On l'extrait des derniers produits de la distillation du goudron de houille passant, au delà de 290°, jusqu'à 360° ou 400°, auxquels on ajoute les produits distillant au delà de 320° provenant de la rectification des huiles lourdes. (Voir *Distillation du goudron de houille.*)

Ces produits sont de couleur verdâtre, de consistance butyreuse, d'où leur nom d'*huiles* ou *graisses vertes*. Ces huiles renferment de 15 à 25 p. 100 d'anthracène ; mais lorsque la distillation du goudron a été poussée jusqu'au brai sec et quelquefois jusqu'au coke, elles renferment en outre divers hydrocarbures solides : le chrysène, le pyrène, le retène, etc... qui rendent la purification de l'anthracène plus difficile.

Pour extraire l'anthracène des huiles vertes, on les cl la vapeur dans une chaudière pour faciliter la sépara l'eau qu'elles renferment, on les abandonne au refroidi pendant quelques jours dans un endroit frais, on souti ainsi que les hydrocarbures liquides qui surnagent et on le résidu pâteux à l'action d'essoreuses ou de filtres-press à l'action de presses hydrauliques analogues à celles en dans les stéarineries et dont les plateaux sont chauffés par rant de vapeur à 40 ou 50°.

L'anthracène brut, ainsi obtenu, se présente sous form masse noire-verdâtre et renferme environ 33 p. 100 d'anl pur. Les hydrocarbures qui l'accompagnent sont : l'acén $C^{12}H^{10}$, le fluorène $C^{13}H^{10}$, le phénanthrène $C^{14}H^{10}$, le fluor $C^{15}H^{10}$, le pyrène $C^{16}H^{10}$, le méthylanthracène $C^{15}H^{12}$, le $C^{18}H^{12}$.

Purification. — Pour le purifier on le traite à chaud essences légères de houille ou de pétrole. L'anthraci soluble, reste comme résidu, on le turbine, puis, pour le l ser des liquides employés à sa purification et surtout p tenir très divisé, on le sublime

On l'introduit dans un grand cylindre en fonte chauffé

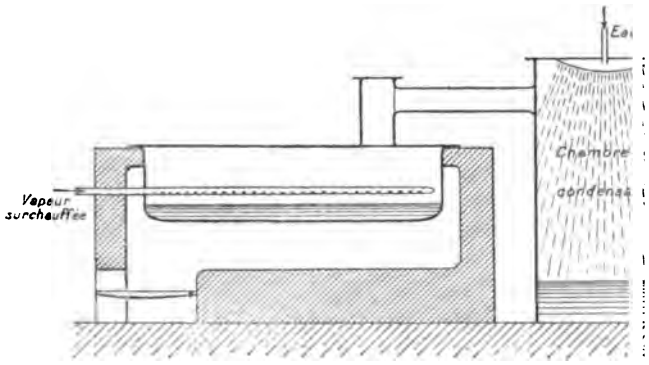


Fig. 222.

et, dès qu'il est fondu, on fait arriver à sa surface, pa percé de trous, un courant de vapeur surchauffée à vapeurs d'anthracène sont entraînées par le courant de

par un large tube, vont se rendre dans une chambre en bois où elles se condensent sous l'influence d'une pluie d'eau froide. On recueille l'anthracène humide, on l'égoutte et on le fait sécher. Sa teneur en anthracène pur est alors de 55 à 60 p. 100, on l'emploie dans cet état pour la fabrication de l'anthraquinone.

Pour obtenir de l'anthracène complètement pur, on soumet le produit commercial à la distillation en ne recueillant que ce qui passe de 340 à 370°,; le produit obtenu est distillé de nouveau jusqu'à 350° et le résidu, resté dans la cornue, est soumis à plusieurs cristallisations dans du xylène et finalement à une dernière cristallisation dans l'alcool.

DÉRIVÉS CHLORÉS ET BROMÉS

Le chlore et le brome donnent avec l'anthracène, suivant les conditions de l'expérience, des dérivés chlorés et bromés d'addition ou de substitution.

Le *dichloranthracène* $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CCl \\ | \\ CCl \end{matrix} \right\rangle C^6H^4$, en aiguilles jaunes fusibles à 209° et le *dibromanthracène* $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CBr \\ | \\ CBr \end{matrix} \right\rangle C^6H^4$ en aiguilles jaunes d'or fusibles à 221°, s'obtiennent par l'action directe du chlore ou du brome sur l'anthracène. Les agents oxydants les transforment en anthraquinone. Les dérivés de substitution plus avancée donnent, par oxydation, des anthraquinones chlorés ou bromés.

MONOMÉTHYLANTHRACÈNE. $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH \\ | \\ CH \end{matrix} \right\rangle C^6H^3 - CH^3$

Lames cristallines jaune clair, fusibles à 200°, sublimables, solubles dans le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone.

On le rencontre dans le goudron de houille.

PHÉNYLANTHRACÈNE. $C^6H^4 < \begin{matrix} C \\ | \\ CH \end{matrix} > \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^4 \end{matrix}$

Cristaux fusibles à 153-154°, solubles dans l'alcool et l'éther. Par oxydation, il se transforme en :

phényloxanthranol $C^6H^4 < \begin{matrix} C \\ CO \end{matrix} > \begin{matrix} (C^6H^5).OH \\ C^6H^4 \end{matrix}$

On l'obtient par distillation de la céruléine avec de la poudre de zinc.

SÉRIE DU FLUORÈNE

FLUORÈNE. $\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix} > CH^2$

Lames cristallines, fusibles à 113°, bouillant vers 305°, peu solubles dans l'alcool, solubles dans l'éther, la benzine, le sulfure de carbone. Sa combinaison avec l'acide picrique est en aiguilles rouges, fusibles à 82°.

On l'extrait des huiles lourdes du goudron de houille distillant de 300 à 320°, débarrassées par essorage de l'anthracène qu'elles renferment. Par refroidissement le fluorène se dépose mélangé d'acénaphtène. On le purifie par cristallisation dans l'alcool et l'acide acétique, puis en le transformant en picrate.

PHÉNANTHRÈNE. $\begin{matrix} C^6H^4 - CH \\ | \quad\quad \| \\ C^6H^4 - CH \end{matrix}$

Paillettes incolores, à fluorescence bleue, fusibles à 99-100°, facilement sublimables, bouillant à 340°, solubles dans l'alcool (2,6 p. 100 à + 15 et 10 p. 100 à l'ébullition), très solubles dans l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, l'acide acétique.

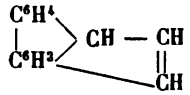
Son picrate est en aiguilles jaunes d'or, fusibles à 145°

Par oxydation il se transforme en phénanthraquinone, puis en acide diphénique.

Il se forme par l'action de la chaleur rouge sur le toluène, le stilbène, le dibenzyle ou sur un mélange d'éthylène et de diphényle.

On peut l'extraire de l'anthracène brut dont on le sépare par des cristallisations dans l'alcool.

FLUORANTHRENE.

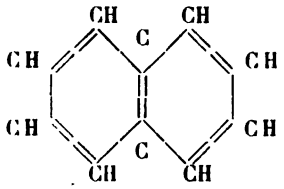


Cristaux incolores, fusibles à 109°, solubles dans l'alcool bouillant, l'éther, le sulfure de carbone, l'acide acétique. Sa combinaison avec l'acide picrique est en aiguilles orangées fusibles à 182-183°.

On le rencontre dans les huiles lourdes du goudron de houille d'où on peut l'extraire par des cristallisations dans l'alcool ; on le sépare ensuite du pyrène qui l'accompagne par cristallisations fractionnées de son picrate dans l'alcool.

SÉRIE DE LA NAPHTALINE

NAPHTALINE



ou $C^6H^4 = C^4H^4$

Propriétés. — Lames cristallines, fusibles à 78°2, facilement sublimables, bouillant à 218°, solubles dans l'alcool (5 p. 100 à + 15°), l'éther, les hydrocarbures, l'acide acétique. $D_{15} = 1.152$. Par oxydation elle donne de l'acide orthophtalique. L'acide

iodhydrique la transforme en une série de carbures hydronaphtaliques $C^{10}H^{10}$,$C^{10}H^{12}$.....$C^{10}H^{20}$. Le dihydrure de naphtaline $C^{10}H^{10}$ bout vers 200-210° et se rencontre dans le goudron de houille. Elle forme avec l'acide picrique une combinaison en aiguilles jaune d'or fusible à 149°.

Elle prend naissance dans la pyrogénation d'un grand nombre de substances organiques.

Fabrication. — La naphtaline s'extrait des huiles lourdes du goudron de houille distillant de 200 à 240. Ces huiles sont abandonnées au froid pendant six ou huit jours, il se dépose une masse cristalline que l'on sépare au moyen d'une essoreuse, puis que l'on soumet à l'action d'une presse hydraulique. La naphtaline brute, ainsi obtenue, est traitée à chaud par quelques centièmes de lessive de soude dans des chaudières en fonte munies d'un agitateur et d'un serpentin de vapeur; on la soumet ensuite à des lavages à l'eau chaude, puis on la transvase dans des cuves doublées de plomb où on la traite, à chaud, par 8 à 10 p. 100 d'acide sulfurique à 47° B. On la lave à nouveau avec de l'eau chaude, puis on la soumet à la distillation dans un alambic en fonte. Il passe d'abord un peu d'eau, puis, vers 210°, la naphtaline distille; on la condense, soit dans des serpentins chauffés vers 80°, soit dans des chambres de condensation. A partir de 230° il passe des produits bruns que l'on recueille à part et qu'on traite plus tard comme naphtaline brute.

La naphtaline ainsi obtenue est en général fondue et coulée dans des moules cylindriques.

Pour l'obtenir sublimée on la chauffe dans des chaudières en fonte à large surface communiquant avec des chambres contre les parois desquelles elle cristallise en lames brillantes.

DÉRIVÉS NITRÉS DE LA NAPHTALINE

Les nitronaphtalines s'obtiennent par l'action plus ou moins prolongée de l'acide nitrique sur la naphtaline.

Mononitronaphtaline. $C^{10}H^7(AzO^2)$

Propriétés. — Cristaux jaunes, fusibles à 61°, bouillant à 304°, peu solubles dans l'alcool froid.

Fabrication. — Dans un vase en fonte, on introduit 4 parties d'un mélange, parties égales, d'acide nitrique à 40° B. et d'acide sulfurique à 66° B. auquel on ajoute peu à peu 2 p. 1/2 de naphtaline réduite en poudre fine. Le vase où se fait la réaction plonge dans un récipient dans lequel on fait circuler de l'eau froide pour que la température ne s'élève pas au delà de 50°.

La réaction terminée, on coule le produit dans un bassin doublé de plomb. Par le refroidissement la nitronaphtaline remonte à la surface sous forme d'une masse dure d'un jaune citron qu'on lave à l'eau pour la débarrasser des acides dont elle est imprégnée.

Dinitronaphtalines. $C^{10}H^6(AzO^2)^2$

α — Fond à 217°.
β — Fond à 176°.
γ — Fond à 144°.

Trinitronaphtalines. $C^{10}H^5(AzO^2)^3$

α — Fond à 122°.
β — Fond à 213°.
γ — Fond à 147°.

Tetranitronaphtalines. $C^{10}H^4(AzO^2)^4$

α — Fond à 259°.
β — Fond à 200°.

DÉRIVÉS SULFONÉS DE LA NAPHTALINE

Acides naphtylsulfoniques. $C^{10}H^7(SO^3H)$

Acide α — Cristaux déliquescents fusibles à 85-90 dans l'alcool. Ses sels sont en général facilement so l'eau.

Acide β. — Lamelles cristallines non déliquescent sont peu solubles dans l'eau.

Les acides naphtylsulfoniques s'obtiennent en chauff dix heures à 80° un mélange de 4 parties de naphtalin ties d'acide sulfurique à 66°. On verse le tout dans 10 d'eau bouillante pour séparer la naphtaline non attaqu et la liqueur filtrée est saturée par du carbonate de refroidissement il se dépose des cristaux du sel d l'acide β et les eaux mères, par évaporation, abando de plomb de l'acide α. Chacun de ces sels, décomposé d'eau par de l'hydrogène sulfuré, fournit l'acide corre

Acides naphtyldisulfoniques. $C^{10}H^6(SO^3H)^2$

Acide α. — Aiguilles déliquescentes. Ses sels sc dans l'eau et l'alcool.

Acide β. — Lames cristallines très déliquescentes.

Les acides naphtyldisulfoniques s'obtiennent par l'ac de l'acide sulfurique sur la naphtaline. On les sépare sur la différence de solubilité de leurs sels de calciun

MÉTHYLNAPHTALINE. $C^{10}H^7$ — (Cl

Liquide bouillant à 248°, solidifiable à — 20°, solu cool et l'éther.

Elle ne forme pas de combinaison avec l'acide pic

On la rencontre dans les huiles de houille.

ETHYLNAPHTALINE. $C^{10}H^7 - (C^2H^5)$

Liquide bouillant à 251 — 252°.

Elle paraît exister dans les huiles de houille.

ACÉNAPHTÈNE. $C^{10}H^6 < \begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix}$

Cristaux incolores, fusibles à 95°, bouillant à 284-285°, très solubles dans l'alcool bouillant, presque insolubles dans l'alcool froid. Il forme avec l'acide picrique, en solution alcoolique, des aiguilles rouges fusibles à 161°.

On le rencontre dans les huiles lourdes de houille bouillant vers 300°. On l'obtient en sublimant les efflorescences qui se forment à leur surface.

ACÉNAPHTYLÈNE. $C^{10}H^6 < \begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix}$

Cristaux jaunâtres, solubles dans l'alcool et l'éther, fusibles à 92-93°, distillant vers 265-275° en se décomposant.

On l'obtient en faisant passer des vapeurs d'acénaphtène sur de la litharge chauffée au rouge dans un tube.

PYRÈNE. $C^{16}H^{10} = C^6H^4$

Lames cristallines incolores, fusibles à 149°, bouillant au delà de 360°, solubles dans l'alcool bouillant, l'éther, la benzine. Son picrate est en aiguilles rouges, fusibles à 222°.

Par oxydation au moyen de l'acide chromique, il se transforme en pyrène-quinone $C^{16}H^8O^2$.

On le rencontre dans les dernières portions de la distillation du goudron de houille.

CHRYSÈNE. $\begin{array}{l} C^6H^4 - CH \\ | \qquad\quad || \\ C^{10}H^6 - CH \end{array}$

Cristaux incolores fusibles à 250°, bouillant au delà de 360°, assez solubles à chaud dans l'alcool et la benzine, très peu solubles dans l'éther et le sulfure de carbone, solubles en bleu dans l'acide sulfurique. Son picrate est en aiguilles rouges.

On l'extrait, au moyen du sulfure de carbone, des dernières portions de la distillation du goudron de houille. On le purifie par cristallisation dans des carbures benziniques bouillant vers 150°. Pour le débarrasser de sa nuance jaune, on le chauffe avec un mélange d'alcool et d'acide nitrique.

RETÈNE. $C^{18}H^{18}$

Lames cristallines, incolores, fusibles à 98°,5, très solubles dans l'alcool bouillant. Son picrate est en aiguilles orangées fusibles à 123°. Les agents oxydants le transforment en produits résineux, avec l'acide chromique il donne des acides carbonique, phtalique acétique et une poudre rouge cristallisable, fusible à 193°.

On le rencontre dans le bois fossile et les derniers produits de la distillation des pétroles et des goudrons de bois.

PICÈNE. $C^{22}H^{14}$

Lames cristallines, incolores, à fluorescence bleue, fusibles à 330-335°, distillant à 518-520°, peu solubles dans la benzine, solubles dans les huiles lourdes de pétrole.

On le rencontre dans les résidus de distillation des goudrons de houille et du pétrole de Californie.

INDUSTRIE DE LA DISTILLATION DU GOUDRON DE HOUILLE

Les goudrons de houille sont fournis par les usines à gaz d'éclairage et les fours à coke métallurgique.

Leur composition, toujours très complexe, varie avec la nature des houilles d'où ils proviennent et la température à laquelle ces houilles ont été soumises.

La première opération à faire subir au goudron est de le débarrasser de l'eau ammoniacale avec laquelle il est intimement mélangé et qui, lors de la distillation, déterminerait une mousse abondante dans les appareils.

A cet effet, le goudron est introduit dans de grands bacs clos en tôle, munis d'un col de cygne communiquant avec un réfrigérant. Au moyen d'un serpentin de vapeur, on le chauffe à 80-90°. Les produits très volatils qui se dégagent se condensent et le goudron, rendu plus fluide par la chaleur, remonte à la surface. Au bout de vingt à trente heures on soutire l'eau qui s'est réunie à la partie inférieure et on décante le goudron en ayant soin de laisser dans le bac la couche inférieure de goudron émulsionné avec de l'eau qu'on mélange au goudron brut de l'opération suivante.

Le goudron, ainsi déshydraté, est introduit directement dans des appareils distillatoires en tôle de forme cylindrique de 20 à

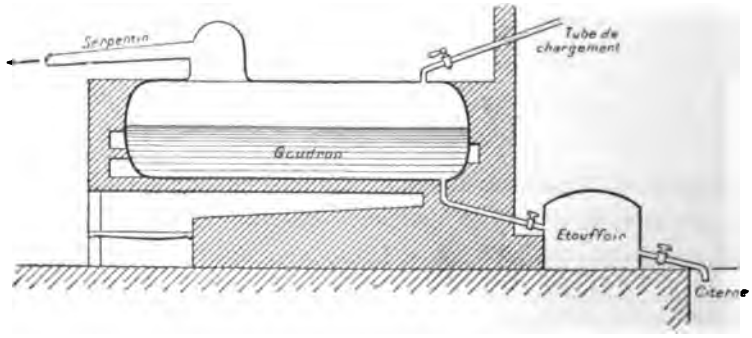


Fig. 223.

30 mètres cubes de capacité, légèrement inclinés vers un robinet de vidange et chauffés sur voûte. Afin d'éviter de brûler la tôle

de la chaudière, les gaz chauds circulent, dans une série de carneaux superposés dans lesquels on peut successivement intercepter leur passage à mesure que le niveau du liquide baisse dans la chaudière. A sa partie supérieure la chaudière porte un dôme communiquant avec trois serpentins munis de robinets de façon à pouvoir fractionner les produits de la distillation.

On recueille d'abord, dans le premier serpentin bien refroidi, les essences légères distillant de 50 à 150°, d'une densité de 25 à 26°, puis, dans le second serpentin, les huiles moyennes distillant de 150 à 200° et d'une densité de 14 à 16°, enfin, dans le troisième serpentin, les huiles lourdes distillant au delà de 200°. L'eau dans laquelle plonge ce troisième serpentin doit être chauffée par un jet de vapeur, afin d'éviter la solidification de la naphtaline qui alors passe à la distillation.

Suivant la température jusqu'à laquelle on pousse l'opération, on obtient, comme résidu, du *brai gras* ou du *brai sec*. Dans le premier cas, le goudron doit perdre 30 à 40 p. 100 de son poids, dans le second 40 à 50 p. 100 et la température doit être poussée jusqu'à 340 à 360°.

L'opération terminée, on éteint le feu de la chaudière et, par le robinet de vidange, on fait écouler le brai chaud et encore fluide dans un étouffoir en tôle où on le laisse refroidir jusqu'à 150-200°. De là on l'envoie dans de vastes citernes où il se solidifie et d'où on l'extrait plus tard à l'aide de pioches. On s'en sert pour la fabrication de l'asphalte artificielle, des charbons agglomérés, ou pour l'obtention d'huiles riches en hydrocarbures solides. Dans ce cas, on le distille dans des chaudières ou des cornues en fonte de petites dimensions. On obtient 25 p. 100 de produits gazeux, 50 p. 100 de coke et 25 p. 100 d'huiles qui, par le refroidissement, se prennent en une masse butyreuse de nuance verdâtre et qui renferment une proportion notable d'anthracène, de chrysène et de pyrène.

Traitement des huiles légères. — Les huiles légères, avant tout traitement chimique, sont rectifiées dans des alambics chauffés à la vapeur. On recueille tout ce qui passe avant 150° et le résidu est réuni aux huiles moyennes. L'huile rectifiée, ainsi obtenue, est

alors introduite dans un bassin en bois doublé de plomb, muni d'un agitateur à palettes et fermé par un couvercle. On lui ajoute 5 p. 100 d'acide sulfurique à 66° B. et l'on fait mouvoir l'agitateur pendant 2 ou 3 heures. L'acide sulfurique s'empare des amines et transforme les hydrocarbures C^nH^{2n} en dérivés sulfoniques. On laisse poser et, au bout de quelques heures, on soutire l'acide qu'on utilise pour saturer des eaux ammoniacales et en extraire du sulfate d'ammoniaque, puis on soumet l'huile à un lavage à l'eau. On soutire l'eau de lavage, on décante l'huile dans un second bassin en bois semblable au premier, mais non doublé de plomb, et on l'agite avec 2 à 3 p. 100 de lessive de soude à 36° B., qui dissout les phénols et tous les principes acides. On laisse poser quelques heures, on soutire la lessive qu'on met de côté pour la préparation du phénol, on lave l'huile à deux reprises avec de l'eau pure, on la sèche sur de la chaux, puis on la rectifie de nouveau dans des alambics chauffés à la vapeur. On met à part les produits peu abondants qui passent avant 80°, puis on recueille les fractions distillant de 80 à 115° ou de 80 à 150° et le résidu est réuni aux huiles moyennes.

Les produits, ainsi obtenus, portent le nom de *benzols* et sont formés, suivant les limites de température entre lesquelles ils sont recueillis, d'un mélange, en proportions variables, de benzine, de toluène, de xylène; d'où les dénominations de benzols 90, 50, 30 p. 100, suivant qu'ils renferment 90, 50, 30 p. 100 de produits distillant avant 100°. Ces benzols sont utilisés pour la fabrication de la benzine, du toluène, du xylène. (Voir p. 684.)

Lorsqu'on ne se propose pas d'obtenir de xylène, les produits distillant de 115 à 150° sont réunis aux portions recueillies avant 80° et sont utilisés comme benzine à détacher ou pour la fabrication des vernis.

Traitement des huiles moyennes. — On les soumet d'abord à une première rectification. Tout ce qui passe avant 150° est réuni aux huiles légères brutes, on recueille ce qui passe entre 150 et 200° et le résidu, resté dans l'alambic, est ajouté aux huiles lourdes.

Les huiles rectifiées sont ensuite soumises aux mêmes traitements à l'acide, à l'eau et à la soude que les huiles légères, mais,

vu la forte proportion de phénols que ces huiles renferment, le traitement à la soude se fait en général à chaud. (Voir *Fabrication du phénol.*) L'huile décantée est ensuite soumise à une rectification. Les produits distillant avant 180° sont utilisés pour l'éclairage ou comme dissolvants et le résidu, resté dans l'alambic, est ajouté aux huiles lourdes.

Traitement des huiles lourdes. — Ces huiles, comme les précédentes, sont soumises à des traitements successifs à l'acide sulfurique, à la soude qui dissout une notable proportion de phénols et doit par conséquent être conservée, puis à l'eau tenant en dissolution du sulfate de fer, qui s'empare de certains composés sulfurés fétides que renferme l'huile.

On laisse poser, on décante l'huile, puis on la soumet à la distillation dans un alambic chauffé sur voûte. Les portions distillant avant 200° sont réunies aux huiles moyennes; de 200 à 230° ou 240°, on recueille les huiles à naphtaline (voir page 707); de 240 à 290° passent des hydrocarbures liquides qu'on utilise pour le graissage des machines; enfin, de 290 à 340 ou 350°, on obtient des huiles riches en anthracène qui, par le refroidissement, se prennent en une masse de consistance butyreuse. Ces huiles sont en général réunies à celles provenant de la distillation du brai et sont employées, sous le nom d'*huiles vertes*, pour la fabrication de l'anthracène. (Voir page 702.)

PHÉNOLS

PHÉNOLS MONATOMIQUES

PHÉNOL. $C^6H^5.OH$

(*Acide phénique.*)

Propriétés. — Cristaux incolores, fusibles à 42°, bouillant à 182°. $D_{16} = 1,065$.

Il est toxique, attaque et blanchit la peau. Il s'oxyde lentement

à l'air en se colorant en rouge. Une très petite quantité d'eau le liquéfie, une proportion plus grande forme un hydrate $(C^6H^5\text{-}OH)^3$, H^2O fusible à + 16° qui, à 100°, commence à se décomposer. A 12°, l'eau en dissout 5 p. 100 et, à 84°, les deux liquides se mélangent en toutes proportions. Ses solutions aqueuses très étendues sont colorées en violet par le perchlorure de fer et précipitent en blanc jaunâtre par l'eau de brome.

Les agents oxydants le transforment en acides oxalique, formique, carbonique; dans certains cas, il peut se former de la phénoquinone; en présence d'ammoniaque il se forme une matière colorante bleue la phénocyanine.

Fabrication. — Le phénol s'extrait des huiles lourdes de houille distillant de 150 à 200°. (Voir *Distillation des goudrons de houille*, p. 712.)

Ces huiles sont traitées, à chaud, par de la lessive de soude concentrée dans une chaudière en fonte à double fond, munie d'un agitateur.

Par le refroidissement, on obtient un magma cristallin formé. en grande partie, de phénates alcalins, qu'on redissout dans 5 à 6 fois leur poids d'eau bouillante. La naphtaline et les hydrocarbures liquides se séparent, on les décante pour les soumettre à la distillation et la liqueur aqueuse, introduite dans un bassin, est traitée d'abord par une petite quantité d'acide chlorhydrique qui en sépare les goudrons, puis saturée d'acide en excès qui met en liberté les phénols. Ceux-ci sont lavés à l'eau salée, mis à digérer sur du chlorure de calcium pour les débarrasser de l'eau qu'ils renferment, puis soumis à la distillation dans des cornues en fonte.

Les premières portions distillées sont mises de côté pour être rectifiées et les portions, distillant de 185-195°, sont abandonnées dans de grands entonnoirs à robinet maintenus à une température de 10 à 11°. Le phénol cristallise, on ouvre les robinets pour faire écouler la partie liquide formée principalement de crésylol et les cristaux, bien égouttés, sont pressés et soumis à une deuxième rectification.

Le phénol ainsi obtenu n'est pas pur, il renferme toujours une certaine quantité de ses homologues supérieurs, dont on peut

le débarrasser en l'exprimant et le soumettant à une nouvelle distillation.

Applications. — Le phénol est employé comme antiseptique et pour la fabrication d'un grand nombre de matières colorantes.

PHÉNATES MÉTALLIQUES

Ils sont peu stables.

Les phénates alcalins (C^6H^5 — OH) M'OH et alcalino-terreux (C^6H^5 — OH)^2 M''(OH)^2 s'obtiennent par dissolution du phénol dans des solutions de potasse, de soude, de baryte ou de chaux. Les phénates des métaux lourds sont peu solubles et s'obtiennent par double décomposition au moyen des phénates alcalins.

DÉRIVÉS NITRÉS

On les obtient par l'action de l'acide azotique ou de l'acide azoteux sur le phénol ou par oxydation des nitrobenzines au moyen du ferricyanure de potassium.

Ils se présentent sous forme de cristaux jaunes, en général peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. Ils forment des éthers et se combinent aux bases pour former des sels généralement colorés en jaune ou rouge. Les dinitrophénols et surtout les trinitrophénols se combinent facilement avec divers hydrocarbures en solution alcoolique, avec lesquels ils forment des combinaisons cristallines rouges ou jaunes, décomposables par l'eau.

Trinitrophénol $C^6H^2(AzO^2)^3_{(2.4.6)} — (OH)_{(1)}$.

(*Acide picrique.*)

Propriétés. — Cristaux jaunes, fusibles à 122°,5, sublimables. Chauffé brusquement, il détone. Il est peu soluble dans l'eau (1,16 p. 100 à + 15°, 4 p. 100 à + 75°), plus soluble dans l'alcool, l'éther, les acides azotique et sulfurique concentrés.

Il forme avec les hydrocarbures des combinaisons colorées et caractéristiques et, avec les bases, des sels jaunes, cristallisables, détonant par la chaleur.

Fabrication. — On l'obtient par l'action de l'acide nitrique sur l'acide phénol-sulfonique.

On chauffe à 100°, au bain de sable, dans des touries en grès, un mélange, parties égales, de phénol et d'acide sulfurique à 66°. La réaction est terminée quand une petite quantité du liquide se dissout dans l'eau sans produire de trouble. On laisse refroidir, on étend la liqueur de deux fois son volume d'eau, puis on la fait couler peu à peu dans de l'acide nitrique contenu dans un vase en fonte muni d'un agitateur, semblable à ceux employés pour la fabrication de la nitrobenzine. Par le repos, l'acide picrique se sépare sous forme d'une couche huileuse qui bientôt se prend en masse par le refroidissement. On égoutte les cristaux, on les lave à l'eau froide, puis, après les avoir délayés dans de l'eau bouillante, on les sature incomplètement par du carbonate de sodium. On filtre la liqueur bouillante pour en séparer les matières résineuses, puis on lui ajoute un excès de carbonate de sodium. Le picrate de sodium, peu soluble dans la solution de carbonate de sodium, se dépose. On le redissout dans l'eau bouillante et on le décompose par de l'acide sulfurique en excès. L'acide picrique, insoluble dans les liqueurs chargées de sulfate de sodium, cristallise par le refroidissement. On le recueille, on le lave à l'eau froide et on le fait sécher.

Applications. — Il est employé pour la teinture en jaune de la laine et de la soie et la fabrication des picrates.

Picrates métalliques. — Ils sont jaunes, cristallisables, de saveur amère. Ils détonent violemment par la chaleur.

Picrate de potassium $C^6H^2(AzO^2)^3OK$. — Cristaux jaunes, très peu solubles dans l'eau (0, 36 p. 100 à + 20°, 7 p. 100 à l'ébulli-\. Il est très explosif.

'e de sodium. — $C^6H^2(AzO^2)^3ONa$. — Aiguilles jaunes, -s l'eau (8,3 p. 100 à froid).

'e calcium et de *strontium* sont employés en pyro-

DÉRIVÉS SULFONIQUES

Acides phenol-monosulfoniques $C^6H^4(SO^3H) — OH$

On les obtient par l'action de l'acide sulfurique ordi
le phénol.

L'acide *ortho* se forme à la température ordinaire, l'aci
100-120°.

L'acide *méta* s'obtient en chauffant à 180° un mélange
disulfonate de potassium et de potasse caustique.

Acide ortho. — Fondu avec de la potassse caustique, il
la pyrocatéchine.

Acide méta. — Fondu avec de la potasse caustique, il
la résorcine.

Acide para. — La potasse ne l'attaque qu'au delà de

Acides phénol-disulfoniques. $C^6H^3(SO^3H)^2 — OH$

On les obtient par l'action de l'acide sulfurique fum
phénol.

CRÉSYLOLS ou CRÉSOLS. $C^6H^4(OH) — CH$

Les crésylols se rencontrent dans le goudron de houill
tituent la majeure partie des portions liquides qu'on
phénol brut ordinaire, lorsque ce dernier a été soumis à
froid.

Ils se forment par fusion avec de la potasse des tol
nates de potassium correspondants ou par décompoitio
bouillante des sels des diazotoluènes correspondants.

Orthocrésol $C^6H^4(OH_{(2)} — CH^3_{(1)}$

Il fond à 31° et bout à 185-186°.

Métacrésol $C^6H^4(OH)_{(3)} — CH^3_{(1)}$

Liquide bouillant à 201°.

Paracrésol $C^6H^4(OH)_{(4)} — CH^3_{(1)}$.

Il fond à 36° et bout à 201-202°. Son dérivé nitré ou nitroparacrésol C^6H^3 (AzO^2) (OH) — CH^3 fond 84°, son sel de potassium est le *jaune Victoria.*

Créosote. — On l'obtient en rectifiant à plusieurs reprises du goudron de bois de hêtre et ne recueillant que les portions plus lourdes que l'eau. Le produit obtenu est traité par de la lessive de soude, on élimine la partie insoluble et la liqueur alcaline est décomposée par un acide. On répète à plusieurs reprises la même opération jusqu'à ce que la solution alcaline soit claire; par un acide, on met la créosote en liberté et on la rectifie en recueillant ce qui passe de 200 à 220°. C'est un mélange de divers phénols tels que :

Le phénol ordinaire $C^6H^5.OH$	bouillant à	184°
Le crésol $C^6H^4.CH^3.OH$	—	203°
Le phorol C^6H^3 $(CH^3)^2.OH$	—	220°
Le guayacol C^6H^4 $(OCH^3)OH$	—	200°
Le créosol C^6H^3 (CH^3) $(OCH^3)OH$	—	219°

THYMOLS

THYMOL-α C^6H^3 — $CH^3_{(1)}$, $OH_{(3)}$, $C^3H^7_{(4)}$

Propriétés. — Cristaux fusibles à 44°, bouillant à 230°, à peine solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther. L'acide sulfurique nitreux le colore en vert, puis en bleu. L'acide carbonique le transforme, en présence de sodium, en acide thymotique.

Il forme avec les alcalis des combinaisons très solubles dans l'eau et peu stables.

Préparation. — On le rencontre, mélangé à du thymène $C^{10}H^{16}$ et du cymène $C^{10}H^{14}$, dans l'essence de thym. On agite l'essence avec de la lessive de soude qu'on sature ensuite avec de l'acide chlorhydrique. Le thymol remontre à la surface, on le sèche et on

le distille en recueillant ce qui passe de 225 à 235°. Pa il cristallise.

Applications. — Il est employé comme antiseptique.

THYMOL β ou CARVACROL. $C^6H^3 \begin{cases} CH^3{}_{(1)} \\ -OH_{(2)} \\ C^3H^7{}_{(4)} \end{cases}$

Huile épaisse bouillant à 237°.
On le rencontre dans l'essence d'origan.

CARVOL. $C^{10}H^{14}O$

Liquide bouillant à 225°.
On le rencontre dans l'essence de cumin.

NAPHTYLOLS. $C^{10}H^7 - OH$

NAPHTOL α,

Cristaux incolores fusibles à 94°, bouillant à 280°, so l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, le chloroforme. Le c chaux le colore en violet.

NAPHTOL β

Lamelles brillantes, fusibles à 123°, bouillant vers solubles dans l'eau chaude, solubles dans l'alcool, l'étl zine, le chloroforme. Le chlorure de chaux lui comm nuance jaunâtre.

Préparation. — Les naphtols s'obtiennent en chauff la soude, en vase clos à 150-200°, les sels de sodium naphtylsulfonique α ou β, ou en projetant l'un ou l'a sels, réduits en poudre, dans de la soude en fusion.

La masse, reprise par de l'eau, est décomposée par

les naphtylols, mis en liberté, sont purifiés par distillation dans un courant de vapeur et cristallisation dans l'eau bouillante.

Applications. — On les utilise dans la fabrication des matières colorantes azoïques.

DÉRIVÉS NITRÉS

Nitro-α-naphtols. $C^{10}H^{6}(AzO^{2}) - OH$

(*Mononitro-α-naphtol.*)

α — Aiguilles jaunes, fusibles à 163°, très solubles dans l'alcool.

On l'obtient en faisant passer un courant d'air dans une cornue, chauffée à 140°, contenant un mélange de 1 partie de nitronaphtaline, 1 partie de soude caustique et 2 parties de chaux éteinte.

Au bout de dix à douze heures, on reprend la masse par de l'eau, on filtre et, par addition d'acide chlorhydrique, le nitronaphtol se précipite.

Ses sels sont rouges ou jaunâtres. Son sel de sodium est employé, comme matière colorante, sous le nom de *jaune français.*

β. — Lamelles verdâtres fusibles à 128°, peu solubles dans l'alcool. Ses sels sont rouges.

Dinitro-α-naphtol. $C^{10}H^{5}(AzO^{2})^{2} - OH$

Cristaux jaunes, fusibles à 137°, très peu solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'alcool et l'éther. Ses sels sont de couleur orangée.

On l'obtient dans l'industrie en traitant à 100°, par un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique, les naphtols bruts obtenus par fusion, avec de la soude, du mélange des deux acides naphtylsulfoniques résultant de l'action de l'acide sulfurique sur la naphtaline.

Il est employé en teinture sous le nom de *jaune d'or* ou *jaune de Martius.*

Son dérivé sulfonique, connu sous les noms de *jaune de naphtol*

ou *jaune solide*, s'obtient en chauffant à 50° 1 partie d'
avec 2 parties d'acide sulfurique fumant (à 25 p. 100 d'an
on ajoute encore 2 parties d'acide sulfurique fumant (à
d'anhydride), puis on étend la liqueur de 2 volumes
additionne le liquide d'acide nitriqne et l'acide dinit
sulfonique se dépose par le refroidissement.

Trinitro-α-naphtol. $C^{10}H^4(AzO^2)^3 - OH$

Aiguilles jaunes, fusibles à 176°.

Tétranitro-α-naphtol. $C^{10}H^3(AzO^2)^4 - OH$

Aiguilles jaunes, fusibles à 180°.

ANTHROLS. $C^{14}H^9 - OH$

ANTHROL α

Aiguilles jaunes, solubles dans l'alcool, l'éther, la
Vers 250°, il se décompose sans fondre. Sa solution
alcalis brunit rapidement à l'air.

On l'obtient par fusion de l'α-anthracène-monosul
potassium avec de la potasse. On reprend par l'eau et
de l'acide chlorhydrique qui précipite l'anthrol.

Il est employé pour la fabrication de certaines mati
rantes orangées.

ANTHROL β

Cristaux jaunes un peu solubles dans l'alcool. On l'
moyen de l'acide β-anthracène-sulfonique.

PYROCRÉSOLS. $C^{14}H^{14}O$

Les pyrocrésols s'extraient des derniers produits d
cation du phénol, bouillant de 180 à 360°.

Ils sont solides, cristallisables et volatils sans décomposition.

On les sépare par cristallisations fractionnées.

Le *pyrocrésol* α fond à 195°, le *pyrocrésol* β fond à 124°, le *pyrocrésol* γ fond à 104-105°.

PHÉNOLS DIATOMIQUES

PYROCATÉCHINE. $C^6H^4 = (OH)^2_{(1.2)}$

Cristaux fusibles à 104°, bouillant à 245°, solubles dans l'eau et l'alcool, peu solubles dans l'éther. L'acide azotique la transforme en acide oxalique et en une matière jaune différente de l'acide picrique.

La pyrocatéchine se forme par l'action de la potasse fondante sur les ortho dérivés sulfonés, chlorés ou bromés de l'acide sulfophénique, ou par dédoublement de l'acide protocatéchique.

On l'obtient par distillation sèche du cachou ou mieux des catéchines qui constituent la partie cristallisable du cachou épuisé par l'eau froide. On recueille ce qui passe de 220 à 250°. On la purifie par cristallisations dans l'eau ou l'alcool.

Son éther méthylique, la *méthylpyrocatéchine* ou *gayacol* $C^6H^4 = (OCH^3)(OH)$ se rencontre dans le goudron de bois et la créosote. Il bout à 200°, est très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

RÉSORCINE. $C^6H^4 = (OH)^2_{(1.3)}$

Propriétés. — Cristaux fusibles à 110°, bouillant à 276°, très solubles dans l'eau (plus de 50 p. 100), l'alcool, l'éther.

Fabrication. — On l'obtient par l'action de la potasse en fusion sur le benzine-disulfonate de potassium.

$$C^6H^4(SO^3H)^2 + 2KOH = C^6H^4(OH)^2 + 2SO^3KH$$

On chauffe pendant dix heures à 50 ou 60°, dans une chaudière

en fonte émaillée munie d'un réfrigérant, un mélange de 5 parties d'acide sulfurique et 1 partie de benzine. Il se forme de l'acide benzine-monosulfonique qu'on chauffe de nouveau pendant huit heures avec 1 partie et demi de pyrosulfate de sodium. On obtient un mélange de bisulfate de sodium, d'acide sulfurique libre et de benzine-métadisulfonique qu'on dissout dans l'eau. On sature par de la chaux, on passe au filtre-presse, et la liqueur filtrée est précipitée par du carbonate de sodium sec. On sépare le carbonate de calcium précipité et la liqueur claire est évaporée à consistance pâteuse, desséchée sur des plaques métalliques chauffées à la vapeur, puis mélangée avec moitié de son poids de soude caustique. On fait fondre le tout dans une marmite en fonte munie d'un agitateur et, dès que la masse a pris une teinte brune, on la coule, puis on la décompose par de l'acide chlorhydrique. La liqueur obtenue est épuisée par de l'alcool amylique qui dissout la résorcine. On décante l'alcool, on le distille dans un courant de vapeur et la résorcine, qui reste comme résidu, est purifiée par rectification dans le vide.

Applications. — La résorcine est employée pour la fabrication de la fluorescéine et de son dérivé bromé l'éosine ainsi qu'en médecine comme antiseptique.

HYDROQUINONE. $C^6H^4 = (OH)^2_{(1.4)}$

Propriétés. — Cristaux fusibles à 177°, très solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther. La chaleur la dédouble en hydrogène, quinone et quinhydrone. Par oxydation ménagée, elle se transforme en quinone qui, s'unissant à l'hydroquinone en excès, donne de la quinhydrone ou *hydroquinone verte* $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} O - O \\ OH\ HO \end{matrix} \right\rangle C^6H^4$, sous forme de beaux cristaux verts, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther.

Préparation. — A une solution de 8 parties d'acide sulfurique et 1 partie d'aniline dans 30 parties d'eau, on ajoute peu à peu, en refroidissant, 2 parties et demie de bichromate de potassium.

On fait passer dans le mélange un courant d'acide sulfureux

pour transformer la quinone formée en hydroquinone, puis on agite avec de l'éther qui, par évaporation, abandonne l'hydroquinone qu'on purifie par cristallisation dans le toluène bouillant.

Applications. — L'hydroquinone est employée en photographie comme réducteur.

ORCINE. $C^6H^3(OH)^2_{(2\cdot3)} - CH^3_{(1)}$

Propriétés. — Cristaux renfermant une molécule d'eau, anhydres à 100°. Hydratée, elle fond à 56-57°, anhydre à 107-108° et bout à 290°. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine. A l'air, et surtout en présence des alcalis, elle se colore en rouge. Elle forme avec l'ammoniaque une combinaison cristalline, incolore, soluble dans l'alcool qui, à l'air, se transforme en une matière colorante rouge, l'*orcéine*.

$$C^7H^8O^2 + AzH^3 + O^3 = C^7H^7AzO^3 + 2H^2O$$

qui est l'une des matières colorantes constituantes de l'orseille.

Préparation. — L'orcine s'extrait de certains lichens ou lichens à orseille. On fait macérer ces lichens avec de l'eau pendant une heure, on les saupoudre de chaux et, au bout d'un quart d'heure, on filtre et on exprime la masse qu'on traite une seconde fois par un lait de chaux. La liqueur étant filtrée et saturée par de l'acide chlorhydrique laisse déposer de l'érythrine ou érythrite diorsellique $C^4H^6(OH)^2(C^8H^7O^4)^2$ sous forme d'une gelée qu'on introduit, après lavage, dans un autoclave avec une quantité de chaux insuffisante pour sa décomposition complète. On chauffe à 150°. L'érythrine se décompose en érythrite et acide orsellique,

$$C^4H^6(OH)^2(C^8H^7O^4)^2 + 2H^2O = C^4H^6(OH)^4 + 2C^8H^8O^4$$

qui lui-même se décompose en orcine et acide carbonique.

$$C^8H^8O^4 = C^7H^8O^2 + CO^2$$

La réaction terminée, on filtre et l'orcine se dépose par le refroidissement. On la purifie en la dissolvant dans de la benzine. En

agitant ensuite la benzine avec de l'eau, l'orcine se
l'eau et peut en être extraite par évaporation.

HOMOPYROCATÉCHINE. $C^6H^3(OH)^2_{(3,4)}$ —

Liquide incristallisable, de propriétés analogues
pyrocatéchine.

On la rencontre dans la créosote de hêtre.

Son éther méthylique ou créosol $C^6H^3(OCH^3)(O$
rencontre, mélangé avec le phorol, dans les portio
de hêtre bouillant vers 220°.

Pour l'isoler, on dissout l'huile dans l'éther et,
potasse alcoolique, le créosol se sépare à l'état de
potassium $C^6H^3(OCH^3)(OK) — CH^3$ qu'on décompose
Il bout à 219°, est insoluble dans l'eau, soluble
l'éther, l'acide acétique.

HYDROTOLUQUINONE. $C^6H^3(OH)^2_{(2,5)}$

Cristaux fusibles à 124°, peu solubles dans l'eau
l'alcool et l'éther.

On l'obtient par réduction, au moyen de l'acide
toluquinone.

PHÉNOLS TRIATOMIQUES

PYROGALLOL. $C^6H^3 \equiv (OH)^3_{(1,2,}$

(*Acide pyrogallique.*)

Propriétés. — Aiguilles cristallines, fusibles ve
vers 210° en se transformant partiellement en aci
$C^6H^4O^2$. Il est très soluble dans l'eau (40 p. 100
soluble dans l'alcool et l'éther. Dans l'air humide
sence des alcalis, il s'altère, absorbe de l'oxygène
un réducteur énergique et il possède des propriét
très prononcées.

Préparation. — On l'obtient en chauffant une demi-heure à 200° dans un autoclave, de l'acide gallique avec deux ou trois fois son poids d'eau. En ayant soin de fermer l'appareil avec des rondelles de carton, on permet à l'acide carbonique de s'échapper sans perte de vapeur. L'opération terminée, on filtre la liqueur sur du noir animal.

Par évaporation, l'acide pyrogallique cristallise, on le purifie par sublimation.

Applications. — Il est employé pour la fabrication de la galléine et, en photographie, comme réducteur.

L'*éther diméthylique* du pyrogallol, $C^6H^3(OCH^3)^2(OH)$ se rencontre dans le goudron de hêtre. Il fond à 51-52°.

PHLOROGLUCINE. $C^6H^3 \equiv (OH)^3_{(1,3,5)} + 2H^2O$

Cristaux de saveur sucrée, anhydres à 100°, fusibles à 209°, sublimables, très solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther. Ses solutions alcalines se colorent rapidement à l'air.

Il se forme par dédoublement, sous l'influence des alcalis ou des acides, des phloroglucides (catéchine, acide filicique, lutéoline, phlorétine), ou des phloroglucosides (phlorigine, rutine) qui fournissent en outre du glucose.

On l'obtient par l'action de la potasse fondante sur le phénol, l'acide gallique ou mieux la résorcine.

MÉTHYLPYROGALLOL. $C^6H^2(OH)^3 - CH^3$

Aiguilles fusibles à 129°, solubles dans l'eau.

Son éther diméthylique se rencontre dans le goudron de hêtre.

TRIOXYNAPHTALINE. $C^{10}H^5(OH)^3$

Aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool et l'éther. Sa solution dans les alcalis s'altère à l'air.

On l'obtient par réduction de l'oxynaphtoquinone.

TRIOXYTRIPHÉNYLMÉTHANE. $\begin{matrix} C^6H^4.OH \\ C^6H^4.OH \end{matrix} \rangle$

Il se forme par l'action des agents hydrogénants

$$\begin{matrix} C^6H^4.OH \\ C^6H^4.OH \end{matrix} \rangle \underline{C - C^6H^4.O} + H^2 = \begin{matrix} C^6H^4.OH \\ C^6H^4.OH \end{matrix} \rangle CH -$$

AURINE $\begin{matrix} C^6H^4.OH \\ C^6H^4.OH \end{matrix} \rangle \underline{C - C^6H^4.O}$

Aiguilles rouges à reflets verts, décomposables sa
220°, solubles dans l'alcool.

Elle forme avec les acides des sels cristallisables.
dissolvent en rouge vif.

L'ammoniaque aqueuse à 140° la transforme en
colorante rouge, la coralline rouge. Avec l'alcool
se forme de la pararosaniline incolore, soluble dans
rouge.

L'aniline à l'ébullition la transforme en une mat
bleue, l'*azurine*.

Par réduction au moyen de la poudre de zinc, en
line, elle se transforme en leucaurine $C^{19}H^{16}O^3$.

L'aurine se rencontre dans la coralline commercia

TRIOXYCRÉSYLDIPHÉNYLMÉTHA

$$\begin{matrix} C^6H^4.OH \\ C^6H^4.OH \end{matrix} \rangle CH - C^6H^3 \langle \begin{matrix} CH^3 \\ OH \end{matrix}$$

On l'obtient par l'action des agents hydrogénants sur
lique.

$$\begin{matrix} C^6H^4.OH \\ C^6H^4.OH \end{matrix} \rangle \underline{C - C^6H^3.CH^3.O} + H^2 = \begin{matrix} C^6H^4.OH \\ C^6H^4.OH \end{matrix} \rangle CH - C$$

ACIDE ROSOLIQUE $\begin{matrix} C^6H^4.OH \\ C^6H^4.OH \end{matrix} > C - C^6H^3.CH^3.O$

Lames cristallines rouge rubis, décomposables vers 270° sans fondre, à peine solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool, solubles dans les alcalis en rouge vif.

Ses propriétés sont les mêmes que celles de l'aurine.

On la rencontre également dans la coralline commerciale.

CORALLINE JAUNE

On l'obtient en chauffant au bain d'huile, à 140-150°, dans des chaudières en fonte émaillée, un mélange de 3 parties de phénol, 2 parties d'acide oxalique sec et 2 parties d'acide sulfurique. Il se dégage de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone entraînant avec eux un peu de phénol. Dès que le dégagement gazeux a cessé, on verse la masse, qui est rouge brun, dans de l'eau bouillante et et on y fait passer un courant de vapeur pour entraîner les dernières portions de phénol.

On laisse refroidir, on lave la masse résineuse à plusieurs reprises à l'eau bouillante, puis on la sèche et on la réduit en poudre.

La coralline est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'acide acétique. Les alcalis et les carbonates alcalins la dissolvent en rouge.

C'est un produit très complexe formé de plusieurs matières colorantes parmi lesquelles dominent l'aurine et l'acide rosolique.

CORALLINE ROUGE ou PÉONINE

La coralline rouge s'obtient en faisant chauffer sous pression, à 150°, un mélange de 1 partie de coralline jaune et 3 parties d'ammoniaque ordinaire ou en faisant passer un courant de gaz ammoniac dans une solution de coralline jaune dans de la glycé-

rine chauffée à 120°. On reprend par l'eau et la
pose à l'état insoluble.

Les corallines solubles à l'eau sont obtenues e
la coralline ordinaire dans un alcali et évaporant à

QUINONES ET DIACÉTONES

QUINONE $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix} \right.$

Aiguilles jaune d'or, fusibles à 115°,7, facileme
très peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcoo
solution aqueuse s'altère à l'air et brunit.

L'acide chlorhydrique la colore en rouge.

Elle se forme par distillation sèche de l'acide qu

On l'obtient par oxydation de l'aniline par u
bichromate de potassium et d'acide sulfurique éten
d'abord du noir d'aniline, on chauffe à 35° et on épu

La quinone donne, avec le chlore, des produits
La *quinone perchlorée* ou *chloranile* $C^6Cl^4O^2$ s'obtie
de l'acide paraphénolsulfonique, préparé par l'ac
sulfurique sur le phénol, dans de l'acide chlorhydri
peu à peu à la liqueur du chlorate de potassiu
légèrement et, dès que le précipité n'augmente pl
l'eau, à l'alcool et on le fait cristalliser dans
bouillante. La chloranile est employée comme o
fabrication de certaines matières colorantes.

TOLUQUINONE. $CH^3 - C^6H^3 \left\langle \right.$

Lamelles jaune d'or, fusibles à 69°, très volatile
dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther.

On l'obtient par oxydation, au moyen de l'acid
du bichromate de potassium, du sulfate d'ortholu
paracrésylène-diamine.

NAPHTOQUINONE $C^{10}H^{6} < \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}$

Aiguilles jaunes, fusibles à 125°, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine.

On l'obtient par oxydation de la naphtylamine par un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique.

La *dioxy-naphtoquinone* $C^{10}H^{4}(OH)^{2} < \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}$ ou *naphtazarine* est en aiguilles rouges, volatiles vers 215°, solubles dans les alcalis en violet.

On l'obtient par réduction de la dinitronaphtaline au moyen du zinc en poudre et de l'acide sulfurique chauffé à 200°.

ANTHRAQUINONE $C^{6}H^{4} < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > C^{6}H^{4}$

Propriétés. — Cristaux jaunâtres, facilement sublimables, fusibles à 273°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool (0,05 p. 100 à + 18°), plus solubles dans la benzine ou le toluène (0,19 p. 100 à + 15 et 2,5 p. 100 à 100°). Elle est très stable et résiste à l'action des agents oxydants. Par l'amalgame de sodium ou l'hydrosulfite de sodium, elle donne une coloration rouge caractéristique due à une formation d'hydroanthraquinone-sodium.

Fabrication. — On l'obtient par oxydation de l'anthracène au moyen d'un mélange bouillant d'acide sulfurique étendu et de bichromate de potassium. (Voir *Fabrication de l'alizarine.*)

DÉRIVÉS CHLORÉS ET BROMÉS

On les obtient par oxydation des dérivés chlorés ou bromés de l'anthracène ou par l'action du perchlorure d'antimoine ou du brome sur l'anthraquinone.

La potasse en fusion les transforme en oxyanthraquinones.

DÉRIVÉS NITRÉS

On les obtient par l'action de l'acide azotique additionné d'acide sulfurique, sur l'anthraquinone

Mononitranthraquinones. $C^{14}H^{7}O^{2}(Az($

α. — Poudre jaune, fusible à 230°.
β. — Cristaux fusibles à 220°.

Dinitranthraquinones. $C^{14}H^{6}O^{2}(AzO^{2})$

α. — Cristaux jaunâtres, fusibles vers 250°.
β. (*réactif de Fritzsche*). — Aiguilles fusibles à 280 la plupart des hydrocarbures des combinaisons cara
On l'obtient en chauffant à 90°, 500 grammes d (d = 1,38) additionnés de 250 grammes d'eau ave d'anthracène. On filtre bouillant et on fait cristalli dans l'alcool.
γ. — Cristaux fusibles au delà de 300°.

DÉRIVÉS SULFONIQUES

On les obtient par l'action de l'acide sulfurique su none. (Voir *Fabrication de l'alizarine.*)

Acide anthraquinone-monosulfonique. $C^{6}H^{4}\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle$

Cristaux jaunes, déliquescents. Ses sels sont peu sel de sodium, fondu avec de la potasse, donne d'ab noxyanthraquinone, puis de l'alizarine.

Acides anthraquinone-disulfoniques $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle C^6H^2(SO^3H)^2$

Ils se forment simultanément lorsqu'on chauffe à 270-280° un mélange de 1 partie d'anthraquinone et de 4 à 5 parties d'acide sulfurique. On les sépare au moyen de leurs sels de sodium. Le sel de l'acide α étant beaucoup moins soluble dans l'eau que celui de l'acide β.

Par fusion avec de la potasse, le sel de sodium de l'acide α donne d'abord de l'acide anthraflavique, puis de la flavopurpurine et le sel de sodium de l'acide β, de l'acide isoanthraflavique, puis de l'anthrapurpurine.

OXYANTHRAQUINONES. $C^{14}H^8O^3$

Monoxyanthraquinones. $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle C^6H^3(OH)$

α. — Cristaux sublimables, fusibles à 323°, solubles dans l'eau. l'alcool, l'éther.

Elle se combine aux bases. Ses sels alcalins sont solubles en rouge-jaune, ceux de baryum et de plomb sont jaunes et peu stables. Par la potasse fondante elle donne de l'alizarine.

Elle prend naissance dans la première phase de l'action de la potasse sur l'acide monosulfoanthraquinonique. On la sépare de l'alizarine en faisant bouillir le produit brut avec du carbonate de calcium. L'alizarine se précipite à l'état insoluble, tandis que la monoxyanthraquinone se dissout et peut être précipitée par un acide.

β (*Erythroxyanthraquinone*). — Aiguilles jaune-rouge, sublimables, fusibles à 173°.

Elle présente les mêmes propriétés que la modification α.

On l'obtient en chauffant un mélange de phénol, d'acide sulfurique et d'anhydride phtalique.

DIOXYANTHRAQUINONES. $C^{14}H^8O^4$

Alizarine $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle C^6H^2 \left\langle \begin{matrix} OH_1 \\ OH_2 \end{matrix} \right.$

Propriétés. — Cristaux jaune-orange, facilement sublimables vers 210°, fusibles à 289-290°, très peu solubles dans l'eau et l'alcool, plus solubles, surtout à chaud, dans l'éther, la benzine, l'acide acétique, très solubles dans les alcalis en bleu violet et, dans les solutions de sels alcalins, en rouge violacé. Ses solutions donnent, par double décomposition, avec les sels terreux ou métalliques des précipités diversement colorés; ceux d'alumine sont rouges ou roses, ceux de fer sont lilas ou violets.

Les oxydants la transforment en purpurine, l'acide azotique fumant en nitropurpurine. Avec l'acide sulfurique fumant, elle donne un dérivé sulfonique. Chauffée avec de la poudre de zinc, elle donne de l'anthracène.

On la rencontre dans la racine de garance sous forme d'un glucoside, le *rubian*, facilement dédoublable en alizarine et glucose.

$$C^{20}H^{22}O^{11} = C^6H^{12}O^6 + C^{14}H^8O^4 + H^2O.$$

Fabrication. — On l'obtient par fusion avec de la soude des sels de sodium des dérivés sulfoniques de l'anthraquinone.

Préparation de l'anthraquinone. — On introduit dans une cuve en bois, doublée de plomb et munie d'un agitateur, 1,600 litres d'eau et 100 kilogrammes de bichromate de potassium. On porte le liquide à l'ébullition par un jet de vapeur et, quand tout le bichromate est dissous, on y ajoute 100 kilogrammes d'anthracène, on cesse de chauffer, puis on y fait couler peu à peu, en mince filet, 140 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° B., préalablement étendu à 54° B. La chaleur dégagée par la réaction fait bouillir le liquide, l'anthraquinone s'oxyde et, au bout de 12 heures, l'opération est terminée.

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH \\ | \\ CH \end{matrix} \right\rangle C^6H^4 + 3O = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle C^6H^4 + H^2O$$

On sépare l'anthraquinone par filtration, on la sèche, puis, pour la purifier, on la chauffe à 100-110° dans un bassin doublé de plomb avec deux fois son poids d'acide sulfurique ordinaire. On verse la solution dans de l'eau que l'on porte à l'ébullition, on sépare l'anthraquinone précipitée au moyen de filtres-presses, on la lave avec une solution de carbonate de sodium, on l'exprime et on la fait sécher. On achève sa purification en la soumettant à la sublimation dans un courant de vapeur surchauffée, à l'aide d'un appareil identique à celui employé pour la sublimation de l'anthracène (p. 703).

L'anthraquinone ainsi obtenue est pure et le rendement est de 98 p. 100 de l'anthracène pur, contenu dans l'anthracène employé.

Transformation de l'anthraquinone en acides anthraquinone-sulfoniques. — Lorsqu'on traite l'anthraquinone par de l'acide sulfurique fumant, on obtient, suivant les conditions de l'expérience, trois acides différents : l'acide anthraquinone-monosulfonique $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle C^6H^3(SO^3H)$ et les acides anthraquinone-disulfoniques α et β $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle C^6H^2(SO^3H)^2$.

Chacun de ces acides, fondu avec de la soude, donne un produit différent :

L'acide anthraquinone-monosulfonique donne de l'alizarine ou *alizarine pour violet*; avec les acides anthraquinone-disulfoniques α et β, on obtient la flavopurpurine ou l'anthrapurpurine dont le mélange constitue l'*alizarine pour rouge*.

Pour préparer l'anthraquinone-monosulfonique, on chauffe peu à peu jusqu'à 150-160° pendant une heure, dans un vase en fonte émaillée muni d'un agitateur, un mélange, poids égaux, d'anthraquinone et d'acide sulfurique à 50 p. 100 d'anhydride SO^3. La réaction terminée, on verse le mélange dans 10 à 15 fois son volume d'eau et on fait bouillir ; l'anthraquinone non attaquée se sépare, on filtre et la liqueur est saturée par du carbonate de sodium. Par le refroidissement, l'anthraquinone-monosulfonate de sodium peu soluble cristallise et peut être employé pour la fabrication de l'alizarine. L'eau mère évaporée fournit d'abord des cristaux de

sulfate de sodium, puis, par évaporation à sec, un mélange des sels de sodium des deux acides anthraquinone-disulfoniques qu'on utilise pour la fabrication de l'alizarine pour rouge.

Pour préparer les acides anthraquinone-disulfoniques, on chauffe comme précédemment, à 160-170°, un mélange, poids égaux, d'anthraquinone et d'acide sulfurique à 50 p. 100 d'anhydride. Au bout d'une heure on ajoute une nouvelle quantité d'acide égale à la première, puis on verse le tout dans de l'eau. On sature par du lait de chaux, on sépare au filtre-presse le précipité de sulfate de calcium et, dans la liqueur filtrée, on transforme les anthraquinone-disulfonates de calcium en sels de sodium par addition de carbonate de sodium, on filtre de nouveau pour séparer le précipité de carbonate de calcium et la liqueur filtrée, évaporée à sec, fournit un mélange d'anthraquinone-disulfonates de sodium α et β propre à la fabrication de l'alizarine pour rouge.

On peut également, en vue de la préparation de la flavopurpurine et de l'anthrapurpurine à l'état de pureté, séparer ces deux sels en se basant sur leur différence de solubilité; le sel de l'acide α étant beaucoup moins soluble dans l'eau que le sel de l'acide β.

Transformation des acides anthraquinone-disulfoniques en alizarine. — On introduit dans un autoclave en tôle muni d'un agitateur et chauffé sur voûte, un mélange de 1 partie d'anthraquinone-sulfonate de sodium et 3 parties de soude caustique à 70 p. 100, auquel on ajoute une quantité de chlorate de potassium correspondant à 15 ou 20 p. 100 du poids du sel employé. Le chlorate a pour but d'éviter la réduction, sous l'influence de l'hydrogène qui se dégage, d'une partie de l'anthraquinone en anthracène.

On fait mouvoir l'agitateur et on maintient la température à 170-190° pendant deux ou trois jours.

Avec l'anthraquinone-monosulfonate de sodium, il se forme d'abord du monoxyanthraquinonate de sodium.

$$C^{14}H^7(SO^3Na)O^2 + 2NaOH = C^{14}H^7(ONa)O^2 + SO^3Na^2 + H^2O$$

que l'action prolongée de la soude transforme en dioxyanthraquinonate ou alizarate de sodium.

$$C^{14}H^7(ONa)O^2 + NaOH = C^{14}H^6(ONa)^2O^2 + H^2$$

Avec les anthraquinone-disulfonates de sodium, on obtient, comme produits intermédiaires, de l'anthraflavate et de l'isoanthraflavate de sodium.

$$C^{14}H^{6}(SO^{3}Na)^{2}O^{2} + 4NaOH = C^{14}H^{6}(ONa)^{2}O^{2} + 2SO^{3}Na^{2} + 2H^{2}O$$

que la soude transforme en trioxyanthraquinonates de sodium ou isopurpurate et flavopurpurate de sodium.

$$C^{14}H^{6}(ONa)^{2}O^{2} + NaOH = C^{14}H^{5}(ONa)^{3}O^{2} + H^{2}$$

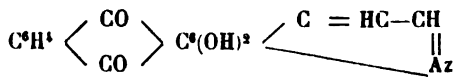
L'opération terminée, on refoule la masse par pression de vapeur dans un bassin en plomb rempli d'eau, on filtre et on décompose la liqueur filtrée par de l'acide chlorhydrique. L'alizarine se précipite, on la sépare au moyen de filtres-presses, puis on la délaye dans l'eau, de façon à en former des pâtes à 20 ou 22 p. 100.

Suivant le sel employé, on obtiendra donc, soit de l'alizarine pure ou alizarine pour violet, soit de la flavopurpurine ou de l'isopurpurine pures, soit leur mélange ou alizarine pour rouge.

Nitroalizarine ou **orange d'alizarine.** — $C^{14}H^{5}(AzO^{2})(O^{2})(OH)^{2}$. Paillettes orangées, fusibles à 230°, peu solubles dans l'eau.

On l'obtient par l'action des vapeurs nitreuses sur l'alizarine sèche étendue en couches minces ou par l'action de l'acide nitrique sur l'alizarine en solution acétique. On filtre, on dissout le précipité dans une solution étendue de potasse, puis on ajoute un excès de potasse qui précipite la nitroalizarine et laisse l'alizarine non attaquée en dissolution. Le précipité, redissous dans l'eau, est décomposé par de l'acide chlorhydrique.

Bleu d'alizarine. — On l'obtient en chauffant à 200° 1 partie de nitroalizarine, 2 parties de glycérine et 2 parties d'acide sulfurique à 66°. On traite la masse par de l'eau, on filtre et le résidu est repris par un mélange d'eau et d'alcool qui dissout l'alizarine bleue. Elle répond à la formule :



Purpuroxanthine. $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle C^6H^2 \left\langle \begin{matrix} OH^{(1)} \\ OH^{(3)} \end{matrix} \right.$

Cristaux jaune-rouge, solubles en rouge dans les alcalis, fusibles à 262-264°.

Elle existe dans la garance et se forme par l'action des agents réducteurs sur la purpurine.

Quinizarine. $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle C^6H^2 \left\langle \begin{matrix} OH_{(1)} \\ OH_{(4)} \end{matrix} \right.$

Cristaux rouge-orange, fusibles à 194°, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine et, en bleu, dans les alcalis.

On l'obtient, en même temps que la phtaléine de l'hydroquinone, par l'action de l'acide sulfurique sur un mélange d'hydroquinone et d'anhydride phtalique.

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle O + C^6H^4(OH)^2 = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle C^6H^2(OH)^2 + H^2O$$

Acide anthraflavique. $C^6H^3\ (OH) \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle C^6H^3\ (OH)$

Cristaux jaunes, insolubles dans l'eau, l'éther, la benzine, un peu solubles dans l'alcool, solubles en jaune dans l'acide sulfurique, fusibles au delà de 330°, solubles en rouge jaunâtre dans les alcalis. Fondu avec de la potasse il donne de la flavopurpurine.

Il se forme, en même temps que l'acide isoanthraflavique, comme produit intermédiaire, lors de la transformation des disulfanthraquinonates de sodium en iso et flavopurpurine.

On le rencontre dans les alizarines commerciales pour rouge dont on peut l'extraire en les traitant par de la chaux ; on précipite la liqueur filtrée par de l'acide chlorhydrique et on reprend le précipité par de l'eau de baryte qui laisse l'acide anthraflavique à l'état insoluble et dissout l'acide isoanthraflavique qu'on peut ensuite précipiter par un acide.

Acide isoanthraflavique. $C^6H^3\ (OH) \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle C^6H^3\ (OH)$

Aiguilles jaune d'or, fusibles au-dessus de 330°, solubles en rouge

dans l'acide sulfurique et les alcalis. Fondu avec de la potasse il donne de l'anthrapurpurine.(Pour sa préparation voir *acide Anthraflavique*.)

TROIXYANTHRAQUINONES — $C^{14}H^8O^5$

Anthragallol. $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle C^6H\,(OH)^3_{(1.2.3)}$

Cristaux sublimables sans fondre vers 290°, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique et, en vert, dans les alcalis. On l'obtient en chauffant peu à peu jusqu'à 125° un mélange de 1 partie d'acide gallique, 2 parties d'acide benzoïque et 20 parties d'acide sulfurique.

$$C^6H^2(OH)^3 - CO.OH + C^6H^5 - CO.OH = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle C^6H(OH)^3 + 2H^2O$$

On précipite par l'eau et on fait cristalliser dans l'alcool.

On l'obtient également par l'action de l'anhydride phtalique sur le pyrogallol.

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle O + C^6H^3(OH)^3 = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle C^6H(OH)^3 + H^2O$$

Purpurine. $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle C^6H\,(OH)^3_{(1.2.4)}$

Aiguilles orangées, sublimables à 150°, fusibles à 253°, solubles dans l'alcool, les alcalis et les solutions bouillantes d'alun.

La purpurine se rencontre dans la garance à l'état de glucoside.

On l'obtient en chauffant à 150-200° un mélange de 1 partie d'alizarine sèche, 8 à 10 parties d'acide sulfurique concentré et 1 partie d'acide arsénique ou de peroxyde de manganèse. Après son refroidissement on épuise la masse par de l'eau et le résidu est dissous dans une solution saturée d'alun.

Par addition d'un acide, la purpurine se dépose.

Isopurpurine. $C^6H^3(OH)\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C^6H^2(OH)^2$ (23)

Aiguilles orangées, fusibles au-dessous de 330°, solubles dans l'alcool bouillant et l'acide acétique, peu solubles dans l'eau bouillante, très peu solubles dans les solutions d'alun bouillantes, solubles en violet sale dans l'acide sulfurique concentré. La potasse fondante la transforme en acide protocatéchique.

Elle constitue la majeure partie de l'alizarine pour rouge commerciale, dans la proportion quelquefois de 90 p. 100.

On l'obtient en chauffant vers 190° un mélange de soude caustique et d'acide β-anthraquinone-disulfonique en présence d'un peu de chlorate de potassium. (Voir *Fabrication de l'Alizarine.*)

Flavopurpurine. $C^{14}H^5O^2(OH)^3$

Aiguilles jaunes, fusibles au delà de 330°, solubles dans l'alcool froid et l'acide acétique bouillant, en rouge dans l'acide sulfurique.

On la rencontre dans l'alizarine pour rouge commerciale, qui en renferme de 10 à 20 p. 100.

On l'obtient en chauffant vers 200° un mélange de soude et d'acide α-anthraquinone-disulfonique. (Voir *Fabrication de l'Alizarine.*)

TÉTRAOXYANTHRAQUINONES $C^{14}H^8O^6$

Oxypurpurine. $C^{14}H^4O^2(OH)^4$

Masse brune, infusible à 290°, soluble en rouge brun dans les alcalis.

On l'obtient par fusion à 240° de l'anthraquinone tribromée avec de la potasse, et non de la soude qui donnerait de la purpurine.

Anthrachrysone. $C^6H^2(OH)^2 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle C^6H^2(OH)^2$

Cristaux jaunes, fusibles à 320°, presqu'insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine, solubles dans l'acide acétique et les alcalis.

Elle forme avec les bases des sels colorés.

On l'obtient en chauffant à 120-140° de l'acide dioxybenzoïque avec quatre fois son poids d'acide sulfurique et précipitant par l'eau.

HEXA-OXYANTHRAQUINONES $C^{14}H^8O^8$

Acide rufigallique. $C^6H(OH)^3 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle C^6H(HO)^3$

Poudre cristalline rouge, presque insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther, soluble dans l'acide sulfurique en rouge, dans les alcalis en violet.

Distillé avec de la poudre de zinc, il donne de l'anthracène.

L'amalgame de sodium, en présence d'eau, le transforme en alizarine. Distillé avec de la chaux, il se dédouble en naphtaline et acide carbonique.

Il se forme par l'action de l'acide sulfurique concentré et chaud sur l'acide gallique.

$$2C^6H^2(OH)^3 - CO.OH = C^6H(OH)^3 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle C^6H(OH)^3 + 2H^2O$$

PHÉNANTHRAQUINONE. $\begin{matrix} C^6H^4 - CO \\ | \qquad\quad | \\ C^6H^4 - CO \end{matrix}$

Aiguilles orangées, peu solubles dans l'eau bouillante, solubles dans la benzine et l'acide acétique, fusibles à 205°, bouillant vers 308°.

On l'obtient par oxydation du phénanthrène a
mélange de bichromate de potassium et d'acide sulf

FLUORANTHRÈNE-QUINONE. $\left.\begin{matrix}C^6H^4\\C^6H^2\end{matrix}\right\}$

Aiguilles rouges, fusibles à 188°, solubles dans l'a
On l'obtient par oxydation ménagée du fluo
moyen de l'acide chromique en solution acétique.

CHRYSOQUINONE. $\begin{matrix}C^6H^4 - CO\\ | \qquad\quad |\\ C^{10}H^6 - CO\end{matrix}$

Aiguilles rougeâtres, fusibles à 220°, solubles dans
la benzine, l'acide acétique. L'acide sulfurique la di
On l'obtient par l'action, sur une partie de cl
solution acétique de 1 partie et demi d'acide chro
bouillir et on précipite par l'eau.

La *dioxychrysoquinone* $C^{16}H^6 (OH)^2 (CO)^2$ se renco
taines pâtes d'alizarine commerciale. Elle est en a
gées, peu solubles dans l'eau bouillante, solubles e
dans les alcalis.

AMINES

PHÉNYLAMINE ou ANILINE. $C^6H^5 -$

Propriétés. — Liquide incolore, se colorant en
bouillant à 182°,7, peu soluble dans l'eau (3,2 p.
soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone,
bures, soldifiable au-dessous de — 8°. $D_0 = 1,036$.

Les agents oxydants la colorent en bleu, vert ou noir et finalement la transforment en quinone $C^6H^4(O^2)$. L'acide azoteux la décompose en phénol et gaz azote; en solution alcoolique, on obtient du diazobenzol et du diazomidobenzol.

Les chlorures et iodures alcooliques la transforment en monamines secondaires, tertiaires ou quaternaires; les aldéhydes en diamines; les chlorures d'acides en anilides.

Elle se combine avec les acides et forme avec certains sels, particulièrement les chlorures métalliques, des combinaisons cristallisables.

Fabrication. — L'aniline s'obtient par réduction de la nitrobenzine au moyen d'un mélange de fer et d'acide chlorhydrique.

$$C^6H^5 - AzO^2 + 6H = C^6H^5 - AzH^2 + 2H^2O$$

L'opération se fait dans de grands cylindres en fonte munis d'un agitateur et pouvant être chauffés à la vapeur. On y introduit 500 kilogrammes de nitrobenzine et 40 à 50 kilogrammes d'acide chlorhydrique étendu de quatre à cinq fois son volume d'eau. On fait mouvoir l'agitateur; puis, par une tubulure supérieure, on y ajoute peu à peu 700 kilogrammes de tournure de fonte, par portions de 50 kilos à la fois. La réaction commence presque aussitôt, la température s'élève et détermine une production abondante de vapeurs qui se condensent dans le cohobateur et retombent dans l'appareil.

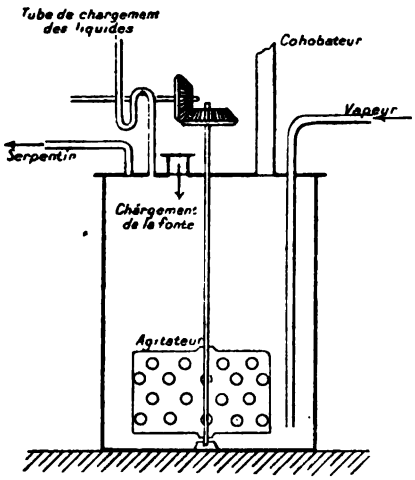


Fig. 225.

L'opération est terminée quand une petite quantité du produit se dissout complètement dans l'acide chlorhydrique.

La masse, restée dans la chaudière, est alors formée d'un mélange d'aniline, de chlorhydrate d'aniline, d'hydrate ferrique et de fer non attaqué. On la sature par de la lessive de soude; la majeure partie de l'aniline remonte à la surface, on la décante et le résidu, resté dans la chaudière, est soumis à la distillation dans un courant de vapeur à quatre atmosphères. L'aniline qui distille est condensée dans un serpentin.

Quelquefois, au lieu d'une distillation dans un courant de vapeur, on soumet le résidu à l'action de filtres-presses pour en extraire l'aniline qu'il renferme. L'aniline, obtenue par l'une ou l'autre de ces méthodes, est finalement soumise à une rectification dans des chaudières en fonte chauffées sur voûte.]

L'aniline, préparée avec de la benzine pure, bout à 183-184°. Sa densité = 1,0245. Elle est employée pour la fabrication du bleu d'aniline, de la méthylaniline, de la diphénylamine et du noir d'aniline en teinture et impression.

L'aniline provenant de benzols à 50 p. 100 bout avec 190 et 200°. Sa densité = 1,001 à 1,006. Elle est formée d'un mélange d'aniline et de para et d'orthotoluidine et est employée pour la fabrication de la fuchsine.

SELS DE PHÉNYLAMINE

Ces sels sont facilement cristallisables, incolores, solubles dans l'eau et l'alcool. A l'air, ils se colorent en rouge. A froid, l'ammoniaque en déplace la phénylamine, à chaud l'action est inverse.

Le chlorure de chaux les colore en violet.

Acétate d'aniline. — Sel incristallisable.

Arséniate d'aniline $(C^6H^7Az)^2AsO^4H^3$. — Cristaux solubles dans l'eau et l'alcool, fusibles à 140°.

Azotate d'aniline $C^6H^7Az\ AzO^3H$. — Cristaux solubles dans l'eau, fusibles et sublimables.

Chlorhydrate d'aniline $C^6H^7Az.HCl$. — Cristaux très solubles dans l'eau et l'alcool, fusibles à 192°.

Chlorate d'aniline $C^6H^7Az.ClO^3H$. — Il est soluble dans l'eau et détone à 75-76°.

Oxalate d'aniline $(C^6H^7Az)^2C^2H^2O^4$. — Cristaux très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Sa solution s'altère à l'air.

Sulfate d'aniline $(C^6H^7Az)^2SO^4H^2$ — Cristaux très solubles dans l'eau et l'alcool bouillant, peu solubles dans l'alcool froid.

ACIDE SULFANILIQUE. $C^6H^4(SO^3H) — AzH^2$

Cristaux peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans l'alcool et l'éther.

Il est très stable et forme avec les bases des sels solubles dans l'eau et cristallisables.

On l'obtient en dissolvant 46 parties d'aniline dans 49 parties d'acide sulfurique à 66° B. Le sulfate acide d'aniline ainsi obtenu est introduit dans des moules plats en tôle et chauffé, dans un four à moufle, à 220-230° pendant cinq ou six heures. Le produit obtenu se présente sous la forme d'une masse grise très dure. On peut le purifier par cristallisation dans l'eau.

Il est très employé dans la fabrication des matières colorantes azoïques.

ANILIDES

Elles dérivent de l'aniline par substitution d'un radical acide à l'hydrogène du groupe AzH^2.

Acétanilide. $C^6H^5 — AzH(C^2H^3O)$

Cristaux fusibles à 112°, bouillant à 295°, très peu solubles dans

l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther. Les acides et
décomposent à chaud en aniline et acide acétique.

On l'obtient par ébullition, pendant un ou deu
mélange d'aniline et d'acide acétique en excès. C
on purifie l'acétanilide par cristallisation dans la be

On s'en sert en médecine sous le nom d'*antifebri*

Le chlore, le brome, l'acide azotique la transforme
de substitution appartenant à la série para (1.4). Pa
longée du réactif, on obtient des dérivés bisubstitués
l'élément substituant occupe principalement les po
Ces composés, par saponification, régénèrent facilem
de substitution de l'aniline.

MÉTHYLPHÉNYLAMINE ou MÉTHYLA

$$C^6H^5 — AzH(CH^3)$$

Propriétés. — Liquide bouillant à 190-191°. I
Chauffée avec presque tous les oxydants qui tra
mélange d'aniline et de toluidine en rosaniline, el
matières colorantes violettes.

Ses sels sont solubles dans l'eau et en général
cristallisables. Chauffés à 350°, ils se transforment en
dine $C^6H^4(CH^3) — AzH^2$.

Fabrication. — On chauffe au bain d'huile, à 190-2
autoclave en fonte émaillée, un mélange de 100 kilogr
line pure, 120 kilogrammes d'acide chlorhydrique et 38
d'alcool méthylique pur. La pression atteint 15 à 20

Il se forme du chlorure de méthyle

$$CH^3 — OH + HCl = CH^3 — Cl + H^2O$$

qui transforme l'aniline en méthylaniline.

$$CH^3 — Cl + C^6H^5 — AzH^2 = C^6H^5 — AzH(CH^3) +$$

On sature le mélange par de la lessive de soude
chaux ; les bases, mises en liberté, remontent à la su

distillées dans un courant de vapeur. Pour les débarrasser de l'aniline ayant échappé à la réaction, on les sature par de l'acide chlorhydrique. Le chlorhydrate d'aniline solide se dépose, on le sépare et les chlorhydrates liquides sont décomposés par un alcali.

La monométhylaniline ainsi obtenue renferme 40 à 50 p. 100 de diméthylaniline dont on ne peut la séparer par distillations fractionnées, ce qui, du reste, ne présenterait pas d'avantage au point de vue de ses applications pour la fabrication des matières colorantes.

Applications. — Elle est employée pour la fabrication du violet de Paris.

DIMÉTHYLPHÉNYLAMINE ou DIMÉTHYLANILINE

$$C^6H^5 - Az(CH^3)^2$$

Propriétés. — Liquide incolore, bouillant à 192°, solidifiable à + 0°,5. D = 0,9553.

Les agents oxydants la transforment en matières colorantes violettes.

Ses sels sont solubles dans l'eau, très difficilement cristallisables. La chaleur les transforme en sels de méthyltoluidine $C^6H^4(CH^3) - AzH(CH^3)$ ou de xylidine $C^6H^3(CH^3)^2 - AzH^2$.

Fabrication. — *Procédé à l'alcool méthylique.* — On chauffe au bain d'air à 280°, dans un autoclave en fonte émaillée, un mélange de 100 parties de chlorhydrate d'aniline bien neutre et préalablement fondu et de 60 parties d'alcool méthylique.

Les réactions sont les mêmes que dans la fabrication de la monométhylaniline.

$$CH^3 - OH + HCl = CH^3 - Cl + H^2O$$
$$2(CH^3 - Cl) + C^6H^5 - AzH^2 = C^6H^5 - Az(CH^3)^2 + 2HCl$$

La pression atteint de 20 à 25 atmosphères. On laisse refroidir jusqu'à ce que la pression soit retombée à 2 ou 3 atmosphères et on chauffe de nouveau jusqu'à 300°. Lorsque l'appareil est refroidi,

on traite son contenu par du lait de chaux en ex
remontent à la surface et on les distille dans un cour

La liqueur alcaline aqueuse d'où l'on a séparé la d
renfermant du chlorure de triméthylphénylammoniu
à sec. Le résidu, soumis à la distillation, donne u
diméthylaniline et d'alcool méthylique.

Procédé au chlorure de méthyle. — On introduit dar
un mélange de 100 parties d'aniline et 80 parties
chaux sous forme de lait de chaux. On chauffe à 1
passer dans le mélange un courant de chlorure de

$$C^6H^5 - AzH^2 + Ca(OH)^2 + 2CH^3 - Cl = C^6H^5 - Az(CH^3)^2 -$$

A l'aide d'un agitateur, on agite la masse et la
dépasse pas 6 atmosphères. La réaction terminée,
diméthylaniline, comme précédemment.

La diméthylaniline ainsi obtenue n'est pas pure. P
on la solidifie par le froid, on l'exprime et on la re

Applications. — Elle est utilisée pour la fabricati
de méthylaniline ou violet de Paris et du vert malac

TRIMÉTHYLPHÉNYLAMMONIU

Son hydrate $C^6H^5 = Az(CH^3)^3.OH$ est une mas
déliquescente, à réaction fortement alcaline.

Ses sels sont solubles dans l'eau et cristallisables.

ÉTHYLPHÉNYLAMINE ou ÉTHYLAN

$C^6H^5 - AzH(C^2H^5)$

Liquide bouillant à 204°, solidifiable en cristau
+ 0°,5.D. = 0,955. Le chlorure de chaux ne la colo

Ses sels sont très solubles dans l'eau et difficilement cristallisables.

On la prépare comme la méthylaniline.

DIÉTHYLPHÉNYLAMINE ou DIÉTHYLANILINE

$$C^6H^5 — Az(C^2H^5)^2$$

Liquide bouillant à 213°,5. $D_{18} = 0,939$.

Ses sels sont très solubles dans l'eau. On l'obtient comme la diméthylaniline.

Elle est employée pour la fabrication du *vert brillant*.

MÉTHYLÉTHYLPHÉNYLAMINE. $C^6H^5 — Az \left\langle \begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} \right.$

Huile formant avec les acides des sels très solubles et incristallisables.

TRIÉTHYLPHÉNYLAMMONIUM

Son hydrate $C^6H^5.Az(C^2H^5)^3.OH$ est très alcalin. Ses sels sont solubles et cristallisables.

DIPHÉNYLAMINE ou PHÉNYLANILINE

$$(C^6H^5)^2 = AzH.$$

Propriétés. — Cristaux blancs, fusibles à 45°, bouillant à 310°, presque insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, les hydrocarbures. La plupart des oxydants la colorent en bleu.

Elle forme de nombreux dérivés nitrés.

L'hexanitrodiphénylamine $(C^6H^2(AzO^2)^3)^2AzH$ fusible à 238°, obtenue par l'action de l'acide nitrique sur la diphénylamine, forme avec les bases des sels employés comme matières colorantes.

Les sels de diphénylamine sont instables et décc
l'eau.

Fabrication. — On l'obtient par l'action de l'ani
d'aniline à 225°.

On chauffe peu à peu dans un autoclave un méla
grammes de chlorhydrate d'aniline sec et 50 kilog
line.

$$C^6H^5 - AzH^2 + C^6H^5 - AzH^2.HCl = C^6H^5 - AzH(C^6H^5$$

L'appareil étant mis en communication avec l'e
robinet, la température monte rapidement à 200°
atteint 220° environ, on ferme le robinet et on conti
jusqu'à 250°. La pression ne dépasse pas 5 atmosp
tion terminée, on introduit dans l'autoclave 7(
d'acide chlorhydrique et on verse la solution dans
d'eau. La diphénylamine, dont le chlorhydrate est
par l'eau se rassemble au fond du liquide, tandis q
drate d'aniline reste en dissolution. On la lave à
puis à l'eau, on la sèche et on la rectifie.

Applications. — Elle est employée pour la fabric
de diphénylamine.

MÉTHYLDIPHÉNYLAMINE. $(C^6H^5)^2 =$

Liquide bouillant vers 290°. Les oxydants la col

On l'obtient en chauffant au bain d'huile à 20
antoclave, un mélange de 100 parties de diphénylar
d'acide chlorhydrique et 24 parties d'alcool méthy
tion terminée, on traite la masse par de la soude, l
nylamine se sépare et est distillée.

Pour la débarrasser de la diphénylamine qui l'a
la dissout dans de l'acide chlorhydrique concentré ;
de diphénylamine cristallise, on filtre et, à la liq
ajoute de l'eau ; le chlorhydrate de méthyldiphélan
posé et la base mise en liberté, lavée à l'eau alcalin

ÉTHYLDIPHÉNYLAMINE. $(C^6H^5)^2 = Az(C^2H^5)$

Liquide bouillant à 295-297°.

On la prépare, comme la méthyldiphénylamine, par l'action à 250° de l'alcool ordinaire sur le chlorhydrate de diphénylamine.

TRIPHÉNYLAMINE. $(C^6H^5)^3 \equiv Az$

Cristaux fusibles à 126-127°.

Elle ne possède pas de propriétés basiques. Par divers réactifs elle donne des matières colorantes bleues ou vertes.

On l'obtient par l'action du bromure de phényle sur l'aniline potassée.

BENZYLPHÉNYLAMINE ou BENZYLANILINE

$$C^6H^5 — AzH(C^6H^5 — CH^2)$$

Cristaux fusibles à 32°, bouillant vers 310°. Elle forme avec les acides des sels solubles dans l'eau et cristallisables, mais décomposables par l'eau à la longue.

On l'obtient par l'action du chlorure de benzyle sur l'aniline.

MÉTHYLBENZYLPHÉNYLAMINE

$$C^6H^5 — Az \begin{cases} CH^3 \\ (C^6H^5 — CH^2) \end{cases}$$

Liquide incolore, se colorant en vert à l'air.

On l'obtient en chauffant à 150° un mélange de 1 mol. de diméthylaniline et 1 mol. de chlorure de benzyle. Il se dégage du chlorure de méthyle et le résidu est constitué par de la méthylbenzylaniline qu'on sèche sur du chlorure de calcium.

Elle est employée pour la fabrication des verts d'aniline.

DIBENZYLPHÉNYLAMINE. $C^6H^5 — Az(C^6H$

Aiguilles fusibles à 65°. Par oxydation, elle donne colorante verte (vert de Paris). Ses sels sont cris décomposables par l'eau.

On l'obtient en chauffant dans une chaudière mun gérant ascendant un mélange de 1 molécule d'aniline de chlorure de benzyle et 1 molécule de chaux. L'o minée on entraîne les produits non attaqués par u vapeur, on sature la chaux par de l'acide chlorh dibenzylaniline cristallise.

Elle est employée pour la fabrication du vert mala

CRÉSYLPHÉNYLAMINE ou TOLYLPHÉN

$C^6H^5 — AzH(C^6H^4 — CH^3)$

Cristaux fusibles à 87°, bouillant à 334°.

On l'obtient par l'action de la toluidine sur le d'aniline.

XYLYLPHÉNYLAMINE. $C^6H^5 — AzH(C$

Cristaux fusibles à 52°, bouillant à 173° ($h = 15^{mm}$).

On l'obtient par l'action à 280°, du chlorhydrate d'an xylidine.

Ses sels sont décomposables par l'eau.

NAPHTYLPHÉNYLAMINE. $C^6H^5 — AzH($

Cristaux fusibles à 58°, bouillant vers 360°. Elle se l'action, à 280°, du chlorhydrate de naphtylamine sur

Ses sels sont décomposables par l'eau.

TOLUIDINES ou CRÉSYLAMINES. $C^6H^4(AzH^2) - CH^3$

Fabrication. — Les toluidines s'obtiennent par réduction des nitrotoluènes correspondants. L'opération se fait dans les mêmes appareils que ceux employées pour la fabrication de l'aniline (p. 745). Comme on opère en général sur un mélange d'ortho et de paranitrotoluène, le produit obtenu est un mélange, en proportions variables, d'ortho et paratoluidine.

Pour les séparer, on se base sur la propriété que possède la paratoluidine de déplacer ses isomères de leurs combinaisons.

Au mélange des deux toluidines on ajoute une quantité d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique insuffisante pour en effectuer la saturation, et on soumet le tout à la distillation dans un courant de vapeur qui entraîne avec elle un produit riche en orthotoluidine. L'appareil est en outre disposé de façon à faire passer les vapeurs dans un barboteur renfermant une solution concentrée de sulfate d'orthotoluidine qui retient la paratoluidine entraînée en mettant en liberté une quantité correspondante d'orthotoluidine. Le produit distillé, quoique renfermant encore un peu de paratoluidine, est suffisamment pur pour les usages industriels.

Quant au résidu resté dans l'alambic, on le traite par de la chaux, l'alcaloïde mis en liberté est décanté et, par le refroidissement, se prend en une masse cristalline de paratoluidine qu'on essore.

ORTHOTOLUIDINE. $C^6H^4(AzH^2)_{(2)} - CH^3{}_{(1)}$

Liquide huileux, incolore, bouillant à 197°, très peu soluble dans l'eau (1.6 p. 100), soluble dans l'alcool, l'éther, les hydrocarbures. $D_{20} = 1,003$. Les agents oxydants y déterminent diverses réactions colorées ; avec l'acide arsénique il se forme une matière colorante rouge isomérique avec la rosaniline.

Sels d'orthotoluidine.

Ils sont incolores, solubles dans l'eau et facilement cristallisables. Leurs solutions, à l'air, se colorent en rose, puis en violet rougeâtre et enfin en noir verdâtre.

Azotate d'orthotoluidine — $C^7H^9Az.AzO^3H$. Cristaux assez solubles dans l'eau.

Chlorhydrate d'orthotoluidine — $C^7H^9Az.HCl$. Cristaux solubles dans l'eau (37 p. 100 à + 15°), très solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther.

Sulfate d'orthotoluidine — $(C^7H^9Az)^2SO^4H^2$. Cristaux solubles dans l'eau (10 p. 100 à + 19°) plus solubles dans l'alcool.

MÉTATOLUIDINE $C^6H^4(AzH^2)_{(3)} — CH^3_{(1)}$

Liquide bouillant à 197° presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. $D_{35} = 0,998$.

Ses sels sont solubles dans l'eau et cristallisables, ils ont une réaction acide et se colorent en rose à l'air.

PARATOLUIDINE $C^6H^4(AzH^2)_{(4)} — CH^3_{(1)}$

Cristaux fusibles à 45°, bouillant à 198°, à peine solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, les hydrocarbures. D = 1,046. A l'air, elle se colore en jaune, puis en brun.

Avec le chlorure de chaux, elle ne donne pas de coloration violette.

Sels de paratoluidine.

Ils sont solubles dans l'eau et cristallisables. A la longue, ils se colorent à l'air en jaune.

Azotate de paratoluidine $C^7H^9Az.AzO^3H$. Cristaux solubles dans l'eau (17,7 p. 100 à + 23°), très peu solubles dans l'alcool et l'éther.

Chlorhydrate de paratoluidine $C^7H^9Az.HCl$. Cristaux facilement sublimables, solubles dans l'eau (23 p. 100 à + 12°).

Sulfate de paratoluidine $(C^7H^9Az)^2SO^4H^2$. Cristaux peu solubles dans l'eau (5 p. 100 à + 22°), très peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

XYLIDINES. $C^6H^3(AzH^2)=(CH^3)^2$

Fabrication. — Les xylidines s'obtiennent, comme l'aniline et les toluidines, par réduction des nitroxylènes.

Comme la préparation des nitroxylènes purs présente d'assez grandes difficultés, on opère toujours, dans l'industrie, sur le mélange de meta et paraxylène résultant de la nitration du xylène brut de houille.

La xylidine commerciale ainsi obtenue renferme environ 25 p. 100 de paraxylidine et 70 p. 100 de métaxylidine. Pour les séparer, on traite leur mélange, au bain-marie, par de l'acide sulfurique fumant de façon à les transformer en acides sulfoniques. On ajoute de l'eau, l'acide métaxylidine-sulfonique se dépose, on le recueille par filtration et, à la liqueur filtrée, on ajoute du carbonate de sodium, on évapore et le paraxylidine-sulfonate de sodium peu soluble cristallise.

La métaxylidine est obtenue en chauffant, à 160-180°, son acide sulfonique avec 5 fois son poids d'acide chlorhydrique dans un autoclave. Par refroidissement, du chlorhydrate de métaxylidine se sépare qu'on décompose par un alcali.

La paraxylidine s'obtient par distillation sèche du sel de sodium de son acide sulfonique en présence d'un peu de chaux.

ORTHOXYLIDINES

Orthoxylidine $C^6H^3(AzH^2)_{(6)} = (CH^3)^2$) Liquide bou
$D_{15} = 0,991$.

Elle forme avec les acides des sels solubles dan
tallisables.

Orthoxylidine $C^6H^3(AzH^2)_{(4)} = (CH^3)^2$. Cristaux fu
bouillant à 226°.

MÉTAXYLIDINES

Métaxylidine $C^6H^3(AzH^2)_{(4)} = (CH^3)^2$. Liquide bou
$D_{25} = 0,9184$.

C'est la plus appréciée pour la fabrication des
rantes, comme donnant les *ponceaux* les plus vifs.

Métaxylidine $C^6H^3(AzH^2)_{(2)} = (CH^3)^2$ Liquide bouillan

Métaxylidine $C^6H^3(AzH^2)_{(5)} = (CH^3)^2$ Liquide bouillan

PARAXYLIDINE

Paraxylidine $C^6H^3(AzH^2)_{(3)} = (CH^3)^2$ Liquide bouillan
0,980. Ses sels sont solubles dans l'eau et cristallis
sont stables qu'en présence d'un excès d'acide.

CUMIDINES $C^6H^2(AzH^2) = (CH^3)^3$

Les cumidines se forment par réduction des nitro

Dans l'industrie, la *speudo-cumidine*, employée d
tion des couleurs azoïques, est préparée par mét
paraxylidine en chauffant sous pression à 280° u
chlorhydrate de paraxylidine et d'alcool méthylique
62° et bout à 235-236°.

Par méthylation de la métaxylidine, on obtient la mésidine qui paraît impropre à la fabrication des matières colorantes.

NAPHTYLAMINES $C^{10}H^{7}.AzH^{2}$

α — NAPHTYLAMINE

Propriétés. — Aiguilles soyeuses, incolores, devenant violettes à l'air, d'odeur désagréable et tenace, fusibles à 50°, bouillant vers 300°, à peine solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther.

Par oxydation, elle se transforme en une matière bleue passant rapidement au pourpre. Le chlore la résinifie.

Ses sels sont cristallisables, solubles dans l'eau et l'alcool. A l'air, ils prennent un ton rougeâtre. Les oxydants les colorent en violet.

Fabrication. — La naphtylamine s'obtient par réduction de la nitronaphtaline au moyen du fer et de l'acide chlorhydrique.

Les appareils employés sont les mêmes que ceux dont on fait usage pour la réduction de la nitrobenzine et sa transformation en aniline.

On introduit dans la chaudière 1,000 kilogr. de tournure de fer et 50 kil. d'acide chlorhydrique, on chauffe légèrement, puis, par un orifice du couvercle, on y introduit peu à peu 700 kil. de nitronaphtaline, en évitant que la température ne dépasse 50°. La réduction effectuée, on ajoute assez de chaux vive pour saturer tout l'acide chlorhydrique employé, on fait fonctionner l'agitateur pendant quelque temps, puis on extrait la masse de l'appareil; on l'introduit dans des cornues en fonte et on la soumet à la distillation dans un courant de vapeur surchauffée. Les vapeurs se condensent dans un serpentin maintenu à 60° et la naphtylamine s'écoule sous forme d'une huile noire qui bientôt se solidifie. On la purifie par une nouvelle distillation, puis, alors qu'elle est encore fondue, on la coule dans des moules où elle se solidifie en une masse cristalline, généralement grisâtre.

β — NAPHTYLAMINE

Lamelles brillantes, fusibles à 112°, bouillant à 29
bles dans l'alcool et l'éther. Ses dissolutions sont 1
Les oxydants ne la colorent pas.

On l'obtient par l'action, à 240-280°, du chlorure ammoniacal sur le β-naphtol.

Ses sels sont solubles, cristallisables et ne sont pa les agents oxydants.

AMINES DU TRIPHÉNYLMÉTHAN

TRIPHÉNYLAMIDOMÉTHANE. $\left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right\rangle C\,AzH^2$ —

Cristaux fusibles à 103°.

Il prend naissance par l'action de l'ammoniaque su de triphénylméthane $(C^6H^5)^3 \equiv C.Cl$. Ses sels so sables.

MONAMIDOTRIPHÉNYLMÉTHANE. $\left.\begin{matrix}C^6H^4(AzH^2)\\C^6H^5\end{matrix}\right\rangle Cl$

Cristaux fusibles à 83-84°.

Il se forme par l'action à 150° du benzhydrol sur le c d'aniline en présence de chlorure de zinc.

Ses dérivés méthyliques, traités par les agents o donnent pas de matières colorantes.

DIAMIDOTRIPHÉNYLMÉTHANE. $\left.\begin{matrix}C^6H^4(AzH^2)\\C^6H^4(AzH^2)\end{matrix}\right\rangle CH$

Cristaux fusibles à 105-106°.

On le prépare par l'action de l'aldéhyde benzoïque s en présence de chlorure de zinc et d'acide chlorhydr

Son dérivé méthylé ou tétraméthyldiamidotriphénylméthane

$$\left.\begin{matrix} C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4Az(CH^3)^2 \end{matrix}\right\rangle CH - C^6H^5$$

est la leucobase du *vert malachite* ou tétraméthyldiamidotriphénylcarbinol $\left.\begin{matrix} C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4.Az(CH^3)^2 \end{matrix}\right\rangle C.OH - C^6H^5$ auquel elle donne naissance par oxydation.

TRIAMIDOTRIPHÉNYLMÉTHANE

Paraleucaniline $\left.\begin{matrix} C^6H^4(AzH^2)_{(4)} \\ C^6H^4(AzH^2)_{(4)} \end{matrix}\right\rangle CH_{(1)} - C^6H^4(AzH^2)_{(4)}$

Cristaux fusibles à 197°.

On l'obtient par réduction, au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique, d'une solution de chlorhydrate de pararosaniline ou par réduction du trinitrotriphénylméthane.

Par oxydation elle se transforme en triamidotriphénylcarbinol ou pararosaniline. $\left.\begin{matrix} C^6H^4.AzH^2 \\ C^6H^4.AzH^2 \end{matrix}\right\rangle C.OH - C^6H^4 AzH^2$

Ses dérivés méthylés, soumis à l'action des agents oxydants, donnent les carbinols correspondants dont les sels constituent de belles matières colorantes violettes. (Voir *Violet de Paris.*)

Pseudoleucaniline. $\left.\begin{matrix} C^6H^4(AzH^2)_{(4)} \\ C^6H^4(AzH^2)_{(4)} \end{matrix}\right\rangle CH_{(1)} - C^6H^4(AzH^2)_{(3)}$

Cristaux fusibles à 150°.

On l'obtient par l'action du chlorhydrate d'aniline sur l'aldéhyde benzoïque métanitrée, en présence de chlorure de zinc. Les oxydants la transforment en matières colorantes violettes.

Orthodiparatriamidotriphénylméthane $\left.\begin{matrix} C^6H^4(AzH^2)_{(4)} \\ C^6H^4(AzH^2)_{(4)} \end{matrix}\right\rangle CH_{(6)} - C^6H^4(AzH^2)_{(2)}$

Cristaux fusibles à 165°.

On l'obtient par l'action du chlorhydrate d'aniline sur l'aldéhyde benzoïque orthonitrée. Par oxydation, elle donne la chrysaniline

dont le nitrate constitue une matière colorante jau
phine.

TRIAMIDOCRÉSYLDIPHÉNYLMÉTHANE

$$\left.\begin{matrix} C^6H^4.AzH^2 \\ C^6H^4.AzH^2 \end{matrix}\right\rangle CH - C^6H^3(CH^3).AzH^2$$

Cristaux fusibles à 139-141°.

On l'obtient comme la paraleucaniline.

Par oxydation elle se transforme en triamidocrésyl
binol ou rosaniline $\left.\begin{matrix} C^6H^4.AzH^2 \\ C^6H^4.AzH^2 \end{matrix}\right\rangle COH - C^6H^3(CH^3).AzH^2$ d
rhydrate est la fuchsine ordinaire.

TRIAMIDODICRÉSYLPHÉNYLMÉTHANE

$$\left.\begin{matrix} C^6H^3(CH^3)AzH^2 \\ C^6H^3(CH^3)AzH^2 \end{matrix}\right\rangle CH - C^6H^4.AzH^2$$

Cristaux fusibles à 136-137°.

Par oxydation, elle donne une rosaniline dont
de nuance plus violacée que ceux de la rosaniline o

COMPOSÉS DIAZOIQUES

DIAZOBENZINE. $C^6H^5 - Az = Az -$

La diazobenzine s'obtient, à l'état de nitrate C^6H^5
$- AzO^3$, par l'action de l'acide azoteux sur le nitrat

$$(C^6H^5 - AzH^2)AzO^3H + AzO^2H = C^6H^5 - Az = Az - Az$$

A une solution, refroidie à 0°, de 10 parties d'azot
dans 60 parties d'eau, on ajoute peu à peu une solut
ties d'aniline dans 36 parties d'acide azotique à 36°
70 parties d'eau.

Lorsqu'une petite quantité du liquide ne donne plus d'aniline par addition de soude, on ajoute 3 volumes d'alcool, puis de l'éther qui précipite le nitrate de diazobenzine.

Ce corps est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther ou la benzine. A l'état sec il détone violemment par le choc ou la chaleur.

Le *chlorure de diazobenzine*, $C^6H^5 - Az = Az - Cl$, s'obtient de même par l'action de l'acide nitreux sur le chlorhydrate d'aniline.

Le *sulfate de diazobenzine* $C^6H^5 - Az = Az - SO^4H$, s'obtient par l'action de l'acide nitreux sur le sulfate d'aniline ou par addition d'acide sulfurique étendu de deux volumes d'eau à une solution aqueuse d'azotate de diazobenzine. Par addition d'alcool, puis d'éther, le sulfate de diazobenzine se sépare.

L'*hydrate de diazobenzine* $C^6H^5 - Az = Az - OH$ se forme en ajoutant une solution concentrée de potasse à une solution saturée et froide d'azotate de diazobenzine.

On obtient, par les mêmes procédés, les dérivés diazoïques des autres amines aromatiques dont les propriétés sont analogues à celles de la diazobenzine. (Voir *Composés diazoïques généralités*, p. 669.)

Les dérivés sulfoniques des amines, soumis à l'action de l'acide azoteux, donnent des acides ou anhydrides azoïques,

$$C^6H^4(SO^3H) - AzH^2 + AzO^2H = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} Az = Az \\ SO^2 \end{matrix} \right. + 2H^2O$$

dont les propriétés sont les mêmes que celles des composés précédents.

COMPOSÉS AZOIQUES

AZOBENZINE. $C^6H^5 - Az = Az - C^6H^5$.

Lames orangées, fusibles à 66°,5, bouillant à 293°, solubles dans l'alcool et l'éther.

On l'obtient par distillation d'un mélange de nitrobenzine et de

potasse alcoolique ou par réduction, au moyen de l'a
sodium, de la nitrobenzine en solution dans l'éther a

L'acide sulfurique fumant la transforme en dériv
$C^6H^5 — Az = Az — C^6H^4 (SO^3H)$; à chaud on obtie
disulfoniques.

Les agents oxydants la transforment en *azoxyben*
$Az — O — Az — C^6H^5$ sous forme d'aiguilles jaunes fu

Par l'action des agents réducteurs on obtient l'*hy*
$C^6H^5 — HAz = AzH — C^6H^5$ en cristaux fusibles à
prépare en saturant par de l'hydrogène sulfuré une so
lique d'azobenzine.

On obtient, par les mêmes méthodes, les homologu
de l'azobenzine; leurs propriétés sont les mêmes.

A l'azobenzine et ses homologues correspondent de
matières colorantes appartenant à la classe des compo
dissymétriques et renfermant des groupes hydroxyl
substitués.

MATIÈRES COLORANTES AZOIQUES

On les prépare d'une façon générale par l'action de
des phénols sur les dérivés diazoïques.

Avec les amines primaires et secondaires, on obt
des composés diazoamidés.

$$C^6H^5 — Az = Az — Cl + C^6H^5.AzH^2 = C^6H^5 — Az = Az — Azl$$

qui bientôt se transforment en composés amidoazoïq
d'une transposition moléculaire.

Avec les amines tertiaires, on obtient de suite le
amidoazoïques.

$$C^6H^5 — Az = Az — Cl + C^6H^5 — Az(CH^3)^2 = C^6H^5 — Az$$
$$C^6H^4.Az(CH^3)^2 + HCl$$

Avec les phénols, on obtient des composés azoïque

$$C^6H^5 — Az = Az — AzO^3 + C^{10}H^7.OH = C^6H^5 — Az = Az — C^{10}H^6$$

Les matières colorantes ainsi obtenues étant, pou

insolubles dans l'eau, ce sont leurs dérivés sulfoniques que l'on prépare, soit par l'action de l'acide sulfurique fumant sur le dérivé azoïque une fois obtenu, soit, plus généralement, en faisant réagir le dérivé diazoïque-sulfonique sur une amine ou un phénol ou leurs dérivés sulfoniques.

La fabrication des dérivés diazoïques s'effectue en traitant dans des cuves en bois doublées de plomb une solution étendue et acide d'une amine aromatique (aniline, toluidine, xylidine, naphtylamine...), ou de ses dérivés sulfoniques, tels que l'acide sulfanilique, par une dissolution de nitrite de sodium, en ayant soin de refroidir énergiquement le mélange par de la glace. Le dérivé diazoïque ainsi obtenu est ensuite traité par une amine ou un phénol, en présence de soude, puis, par addition d'un acide, on précipite la matière colorante. Celle-ci, redissoute dans un alcali, donne un sel soluble dans l'eau.

Le *jaune de Graesler*, *jaune franc*, ou *sel de sodium de l'acide amidoazobenzine-sulfonique*, $(SO^3H)\,C^6H^4 - Az = Az - C^6H^4\,AzH^2$, s'obtient par transposition moléculaire de l'acide diazobenzine-sulfonique préparé par l'action de l'acide nitreux sur l'acide sulfanilique.

L'*orangé III*, *hélianthine*, *tropéoline D*, ou *sel de sodium de l'acide diméthylamidoazobenzine-sulfonique* $(SO^3H)\,C^6H^4 - Az = Az - C^6H^4\,Az\,(CH^3)^2$, s'obtient par l'action de la diméthylaniline sur l'acide diazobenzine-sulfonique obtenu comme précédemment.

L'*orangé IV*, *tropéoline OO*, ou *sel de sodium de l'acide phénylamidoazobenzine-di ou trisulfonique* $(SO^3H)^3\,C^6H^3 - Az = Az - C^6H^4\,AzH\,(C^6H^5)$, s'obtient par l'action de l'acide sulfurique fumant sur l'acide phénylamidoazobenzine-monosulfonique préparé par l'action de la diphénylamine sur l'acide diazobenzine-sulfonique.

La *chrysoïdine* ou *chlorhydrate de diamidoazobenzine* $C^6H^5 - Az = Az - C^6H^3\,(AzH^2)^2$, s'obtient par l'action de la métaphénylène-diamine sur le nitrate de diazobenzine, préparé par l'action d'une solution de nitrite de sodium sur une solution acide de nitrate d'aniline.

Le *brun de phénylène* ou *chlorhydrate de triamidoazobenzine*, $C^6H^5 — Az = Az — C^6H^3 (AzH^2)^3$, s'obtient par l'action d'une solution de nitrite de sodium sur une solution étendue et acide de métaphénylène-diamine.

La *tropéoline Y*, ou *sel de sodium de l'acide oxyazobenzine-sulfonique* $(SO^3H) C^6H^4 — Az = Az — C^6H^4 OH$, s'obtient par l'action du phénol, en solution alcaline, sur l'acide diazobenzine-sulfonique.

La *tropéoline O*, *chrysoïne* ou *acide azobenzine-résorcine-sulfonique* $(SO^3H) C^6H^4 — Az = Az — C^6H^3 (OH)^2$, s'obtient par l'action de la résorcine sur l'acide diazobenzine-sulfonique.

Les *orangés 1 et 2*, *tropéolines OOO*, ou *sels de sodium des acides azobenzine-naphtol-sulfoniques* $(SO^3H) C^6H^4 — Az = Az — C^{10} H^6 OH_{(\alpha \text{ ou } \beta)}$, s'obtiennent par l'action des naphtols α ou β sur l'acide diazobenzine-sulfonique.

En remplaçant les naphtols par leurs dérivés mono, di ou trisulfoniques et les faisant réagir, soit sur la diazobenzine, soit sur l'acide diazobenzine-sulfonique, on obtient diverses matières colorantes renfermant les groupes SO^3H, soit seulement dans le noyau naphtol, soit dans les deux noyaux.

Les *ponceaux* s'obtiennent par l'action des naphtoldisulfonates de sodium sur les diazoxylènes ou les diazocumènes préparés par l'action de l'acide nitreux sur les xylidines ou les cumidines.

La *rocelline* s'obtient par l'action d'une solution alcaline de β-naphtol sur le dérivé diazoïque préparé par l'action de l'acide nitreux sur l'α-naphtylamine-sulfonique. En remplaçant le naphtol par d'autres phénols, on obtient de nouvelles matières colorantes rouges ou orangées.

Enfin, de nombreuses matières colorantes sont encore obtenues par l'action de divers phénols (phenol, cresylol, naphtol...), ayant subi des substitutions par SO^3H, AzO^2, Cl, Br etc..., sur des dérivés diazoïques employés tels quels ou ayant subi des substitutions analogues.

COMPOSÉS TÉTRAZOIQUES

Les composés amidoazoïques peuvent, comme amines primaires aromatiques, donner, sous l'influence de l'acide nitreux, un dérivé diazoïque.

$$C^6H^5 - Az = Az - C^6H^4.AzH^2 + AzO^2H = C^6H^5 - Az = Az - C^6H^4 - Az = Az - OH + H^2O$$

qui, traité par un phénol, se transforme en dérivé deux fois azoïque ou tétrazoïque.

$$C^6H^5 - Az = Az - C^6H^4 - Az = Az - OH = C^6H^5 - Az = Az - C^6H^4 - Az = Az - C^6H^4.OH + H^2O$$

Quelques matières colorantes appartiennent à cette classe de composés, telles sont :

L'*écarlate de Biebrich* (SO^3Na) $C^6H^4 - Az = Az - C^6H^4 - Az - Az - C^{10}H^6OH$, qu'on obtient par l'action d'une solution alcaline de β-naphtol sur l'acide diazoazobenzine-sulfonique préparé par l'action de l'acide nitreux sur l'acide amidoazobenzine-sulfonique.

La *crocéine*, le *ponceau* RR s'obtiennent de même en remplaçant le naphtol par du β-naphtol-sulfonate de sodium.

Le *bordeaux* s'obtient par l'action du β-naphtol-disulfite de sodium sur le diazoazoxylène préparé par l'action de l'acide nitreux sur l'amidoazoxylène.

ALCOOLS ET ALDÉHYDES

ALCOOL BENZYLIQUE. $C^6H^5 - CH^2.OH$

Liquide bouillant à 207°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, l'acide acétique.

L'acide sulfurique, le chlorure de zinc, l'anhydride phosphorique le transforment en une matière résineuse.

Par oxydation il donne de l'aldéhyde et de l'acide benzoïque.

On l'obtient par l'action de la potasse alcoolique sur l'aldéhyde benzoïque ou, plus commodément, en faisant bouillir du chlorure de benzyle avec de l'eau et de l'hydrate de plomb.

$$2(C^6H^5 - CH^2Cl) + PbO,H^2O = 2(C^6H^5 - CH^2.OH) + PbCl^2$$

ALDÉHYDE BENZOIQUE. $C^6H^5 - CHO$

(Hydrure de benzoyle ou essence d'amandes amères.)

Propriétés. — Huile incolore, d'odeur d'essence d'amandes amères, bouillant à 179°,5, soluble dans 30 parties d'eau et, en toutes proportions, dans l'alcool et l'éther. $D_{15} = 1,043$.

Elle se combine avec les bisulfites alcalins. Les oxydants la transforment en acide benzoïque ; l'amalgame de sodium, en présence d'eau, en alcool benzylique, hydrobenzoïne et isohydrobenzoïne ; la potasse alcoolique, à l'ébullition, en alcool benzylique et acide benzoïque.

Préparation. — L'essence d'amandes amères *naturelle* s'extrait des tourteaux d'amandes amères qui renferment un glucoside, l'*amygdaline* $C^{20}H^{27}AzO^{11}$ qui, sous l'influence d'un ferment spécial, la *synaptase* ou *émulsine*, se transforme, en s'hydratant, en glucose, aldéhyde benzoïque et acide cyanhydrique.

$$C^{20}H^{27}AzO^{11} + 2H^2O = 2C^6H^{12}O^6 + C^7H^6O + CAzH$$

Les tourteaux sont délayés avec de l'eau et abandonnés à eux-mêmes pendant vingt-quatre heures à une température de 25 à 30° pour permettre au ferment de réagir sur l'amygdaline, puis sont soumis à la distillation dans un courant de vapeur.

L'essence, entraînée par la vapeur, vient se réunir au fond du récipient. On la débarrasse de l'acide cyanhydrique qu'elle renferme en la rectifiant sur de la chaux, de l'oxyde de plomb ou de mercure.

L'essence d'amandes amères *artificielle* est obtenue par oxydation ménagée du chlorure de benzyle.

$$C^6H^5 - CH^2Cl + O = C^6H^5 - CH\,O + HCl$$

On chauffe dans de grands ballons de verre, munis d'un cohobateur, un mélange de 1 kilogramme de chlorure de benzyle, 10 litres d'eau et 1 kilogramme d'azotate de plomb.

Au bout de trois ou quatre heures, on soumet le tout à la distillation. L'aldéhyde benzoïque vient se réunir à la partie inférieure du récipient ; on l'agite avec douze à quinze fois son volume d'une solution concentrée de bisulfite de sodium à 27° B. Il se forme une bouillie cristalline de sulfite benzoyl-sodium qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave avec un peu d'eau froide ou mieux d'alcool, puis qu'on dissout dans l'eau bouillante et qu'on décompose par du carbonate de sodium. L'aldéhyde, mise en liberté, est décantée et soumise à la distillation dans un courant de vapeur.

On l'obtient également en traitant par de la chaux, le chlorure de benzylidène.

$$C^6H^5 - CHCl^2 + CaO = CaCl^2 + C^6H^5 - CHO$$

Chlorure de benzoyle. $C^6H^5 - CO.Cl$

Liquide bouillant à 198°,5, soluble dans le sulfure de carbone. L'eau bouillante le décompose rapidement.

On l'obtient par distillation d'un mélange de perchlorure de phosphore et d'acide benzoïque.

Bromure de benzoyle. $C^6H^5 - CO.Br$

Liquide épais, lourd, fumant à l'air. L'eau ne le décompose que très lentement.

On l'obtient par l'action du brome sur l'aldéhyde benzoïque.

Imide de sulfonate de benzoyle. $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ SO^2 \end{matrix} \right\rangle AzH$

(*Saccharine.*)

Poudre blanche, cristallisable, soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'éther, l'alcool, la glycéride, le glucose. Elle fond à 200° en se décomposant. Elle possède une saveur sucrée très prononcée. Un gramme de saccharine

possède un pouvoir édulcorant égal à celui de 250 grammes de sucre.

On l'obtient en mélangeant les toluène-sulfonates de sodium, résultant de l'action de l'acide sulfurique fumant sur le toluène, avec du trichlorure de phosphore et y faisant passer un courant de chlore.

$$C^6H^4.(SO^3Na) - CH^3 + PhCl^3 + 2Cl = C^6H^4(SO^2Cl) - CH^3 + PhOCl^3 + NaCl$$

Par refroidissement l'acide parachlorosulfonique cristallise et peut être facilement séparé de l'acide orthochlorosulfonique liquide.

Ce dernier est transformé en amide en le mélangeant avec du carbonate d'ammoniaque et soumettant le tout à l'action de la chaleur.

$$C^6H^4(SO^2Cl) - CH^3 + CO^3(AzH^4)^2 = C^6H^4(SO^2.AzH^2) - CH^3 + AzH^4.Cl + H^2O + CO^2$$

On ajoute de l'eau froide et l'amide se dépose.

On l'oxyde par le permanganate de potassium en solution alcaline,

$$C^6H^4(SO^2AzH^2) - CH^3 + 3O + NaOH = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO.ONa \\ SO^2.AzH^2 \end{matrix} \right. + 2H^2O$$

on sature par de l'acide chlorhydrique et la saccharine se dépose.

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO.ONa \\ SO^2.AzH^2 \end{matrix} \right. + HCl = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ SO^2 \end{matrix} \right\rangle AzH + NaCl + H^2O$$

ALPHÉNOLS BENZYLIQUES

Alcool orthoxybenzylique $C^6H^4.(OH)_{(2)} - CH^2.OH_{(1)}$

(*Alcool salicylique ou saligénine.*)

Cristaux fusibles à 82°, sublimables, solubles dans l'eau, l'alcool, **l'éther**. Les agents oxydants le transforment en aldéhyde et acide **salicylique**.

On l'obtient par l'action de la synaptase, à 40°, en présence

d'eau, sur un glucoside, la salicine, qui existe dans plusieurs espèces de saules et de peupliers.

$$C^{13}H^{18}O^7 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^7H^8O^2$$

Aldéhyde orthoxybenzoïque $C^6H^4\ (OH)_{(2)} — CHO_{(1)}$

(*Aldéhyde salicylique ou salicylol.*)

Huile incolore, devenant rouge à l'air, bouillant à 196°,5, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. $D_{12} = 1,173$.

On l'obtient par oxydation de la salicine au moyen d'un mélange d'acide sulfurique étendu et de bichromate de potassium.

Alcool paraoxybenzylique. $C^6H^4\ (OH)_{(4)} — CH^2.OH_{(1)}$

Cristaux fusibles à 197°,5, solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther.

On l'obtient par hydrogénation de l'aldéhyde paraoxybenzoïque au moyen de l'amalgame de sodium.

Son dérivé méthylique, l'*alcool méthylparaoxybenzoïque* ou *alcool anisique* $C^6H^4\ (OCH^3)_{(4)} — CH^2.OH$, s'obtient par l'action de la potasse alcoolique sur l'aldéhyde anisique. Il se présente sous forme d'aiguilles fusibles à + 25°, bouillant à 258°. Les oxydants le transforment en aldéhyde et acide anisique.

Aldéhyde paraoxybenzoïque. $C^6H^4\ (OH)_{(4)} — CH.O_{(1)}$

Aiguilles fusibles à 112-115°, sublimables, solubles dans l'eau l'alcool, l'éther.

On l'obtient par l'action de l'acide chlorhydrique à 200° sur l'aldéhyde anisique, ou du chloroforme sur le phénol additionné de soude en excès.

Son dérivé méthylique l'*aldéhyde méthylparaoxybenzoïque* ou *aldéhyde anisique* $C^6H^4\ (OCH^3)_{(4)} — CHO_{(1)}$ s'obtient par ébullition de l'essence d'anis avec trois fois son volume d'acide azotique à 14° B. C'est un liquide bouillant à 253-255°, presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, que les oxydants transforment en acide anisique.

Alcool protocatéchique. $C^6H^3(OH)^2_{(3.4)} — CH^2.OH_{(1)}$

Son dérivé méthylique ou *alcool vanillique* $C^6H^3(OCH^3)_{(3)}(OH)_{(4)} — CH^2.OH_{(1)}$ se présente sous forme d'une masse cristalline fusible vers 105°, que les acides étendus transforment rapidement en une résine blanche.

L'alcool vanillique se forme, en même temps que l'hydrovanilloïne $C^{16}H^{18}O^6$, par l'action de l'amalgame de sodium sur la vanilline.

Aldéhyde protocatéchique. $C^6H^3(OH)^2_{(3.4)} — CHO_{(1)}$.

Cristaux fusibles à 150°, solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther.

On l'obtient en faisant bouillir de la pyrocatéchine avec de la lessive de soude et du chloroforme.

Son dérivé méthylique, l'*aldéhyde méthylprotocatéchique* $C^6H^3(OCH^3)_{(3)}(OH)_{(4)} — CHO_{(1)}$ est la *vanilline*.

La vanilline est en cristaux fusibles à 81-82°, sublimables, bouillant à 285°, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, les hydrocarbures, les lessives alcalines. A l'air, elle se transforme à la longue en acide vanillique. Par l'amalgame de sodium elle donne de l'alcool vanillique et de l'hydrovanilloïne. La potasse fondante la transforme en acide protocatéchique. Elle se combine avec le bisulfite de sodium et forme, avec les alcalis, des combinaisons peu stables solubles dans l'eau.

On peut l'extraire de la vanille qui en renferme de 1 à 3 p. 100. Le fruit est épuisé par de l'éther et le liquide obtenu est agité avec du bisulfite de sodium. La liqueur se sépare en deux couches et le liquide inférieur est traité par de l'acide sulfurique étendu. La vanilline, mise en liberté, est extraite au moyen de l'éther qui l'abandonne ensuite par évaporation.

On l'obtient également au moyen de la coniférine qui est un glucoside que l'on extrait du suc de diverses espèces de conifères. On coagule par la chaleur l'albumine qui s'y trouve contenue, on évapore à consistance sirupeuse et la liqueur filtrée abandonne par le repos des cristaux de coniférine susceptibles, sous l'influence

de certains ferments, de se dédoubler en glucose et en alcool coniférylique $C^6H^3(OCH^3)(OH) - C^3H^5O$.

Pour préparer la vanilline on dissout 10 parties de coniférine ou d'alcool coniférylique dans l'eau chaude et on verse peu à peu la solution dans un mélange de 10 parties de bichromate de potassium, 15 parties d'acide sulfurique et 80 parties d'eau. On fait bouillir trois heures, puis on extrait la vanilline par l'éther.

La vanilline prend encore naissance par oxydation de l'eugénol, extrait de l'essence de girofle.

$$C^6H^3(OCH^3)(OH) - (CH = CH - CH^3) + 7O$$
$$= C^6H^3(OCH^3)(OH) - CHO + 2CO^2 + 2H^2O$$

On chauffe l'eugénol avec du chlorure d'acétyle ou de l'anhydride acétique qui le transforment en acétyleugénol qu'on délaye dans de l'eau et qu'on oxyde par une solution étendue de permanganate de potassium. On filtre pour séparer l'oxyde de manganèse, on sature la liqueur par de la soude et on fait évaporer. Après refroidissement, on acidule par de l'acide sulfurique et on extrait la vanilline par l'éther.

Enfin, on peut encore préparer la vanilline par l'action du chloroforme sur une solution de gayacol dans la potasse.

$$C^6H^4(OCH^3)OH + CHCl^3 + 3KOH = C^6H^3(OCH^3)OH - CHO + 2H^2O + 3KCl$$

AUTRES ALCOOLS ET ALDÉHYDES AROMATIQUES

Les **alcools toluyliques** $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^2OH \\ CH^3 \end{matrix} \right.$ s'obtiennent par hydrogénation de leurs aldéhydes, préparées par oxydation des chlorures de toluyle $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^2Cl \\ CH^3 \end{matrix} \right.$ correspondants.

L'*alcool orthotoluylique* est en aiguilles fusibles à 54°, bouillant à 210°. Son aldéhyde bout vers 200°.

L'*alcool paratoluylique* est en cristaux fusibles à 59°, bouillant à 217°. Son aldéhyde bout à 204°.

L'alcool cinnamique ou cinnylique $C^6H^5 - CH = CH - CH^2OH$ se rencontre dans le styrax et le baume du Pérou à l'état de cinnamate de cinnyle. Il est en aiguilles fusibles à 33°, bouillant à 262°, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther.

Son aldéhyde $C^6H^5 - CH = CH - CHO$ s'extrait, au moyen du bisulfite de sodium, de l'essence de cannelle.

L'alcool cuminique $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^2OH \\ C^3H^7 \end{matrix} \right.$ s'obtient par l'action de la potasse alcoolique bouillante sur son aldéhyde. Il bout à 243°; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Son aldéhyde $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CHO \\ C^3H^7 \end{matrix} \right.$ bouillant à 236° s'extrait, au moyen du bisulfite de sodium, de l'essence de cumin rectifiée.

L'alcool cholestérique $C^{26}H^{43} - OH$ se rencontre particulièrement dans le suint et les calculs biliaires. Il est en cristaux fusibles à 135 — 145°, sublimables vers 350°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther.

TRIPHÉNYLCARBINOL. $\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} \rangle C.OH - C^6H^5$

Cristaux solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, fusibles à 157°, bouillant au-dessus de 360°.

On le prépare par oxydation du triphénylméthane, au moyen d'un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potassium.

Ses dérivés amidés sont des matières colorantes très importantes.

DIAMIDOTRIPHÉNYLCARBINOL. $\begin{matrix} C^6H^4AzH^2 \\ C^6H^4AzH^2 \end{matrix} \rangle C.OH - C^6H^5$

Cristaux jaunes, solubles en violet rouge dans l'alcool et les acides étendus.

On l'obtient en chauffant à 180° un mélange de chlorhydrate d'aniline, de nitrobenzine, de phénylchloroforme et de limaille de fer.

Son chlorhydrate est une matière colorante de nuance violacée peu intense.

Ses dérivés méthylés, éthylés ou benzylés forment, avec les acides, des sels verts, cristallisables, solubles dans l'eau qui constituent les matières colorantes connues sous les noms de *vert malachite*, *vert à l'essence*, *vert brillant*...

Vert malachite — C'est l'éther chlorhydrique du tétraméthyldiamidotriphenylcarbinol :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4Az(CH^3)^2 \end{matrix}\right\rangle C.OH - C^6H^5$$

ou :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4Az(CH^3)^2 \end{matrix}\right\rangle C.Cl - C^6H^5$$

Cette matière colorante s'obtient en chauffant, à 90-100° dans une chaudière en fonte émaillée, un mélange de 10 parties d'aldéhyde benzoïque et 25 parties de diméthylaniline additionnée d'un peu d'alcool et ajoutant peu à peu 20 parties de chlorure de zinc fondu.

Au bout de douze heures, on soumet la masse à la distillation dans un courant de vapeur et on verse le résidu dans de l'eau bouillante qui dissout le chlorure de zinc. Par refroidissement on obtient une cristallisation de tétraméthyldiamidotriphénylméthane.

$$\left.\begin{matrix} C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4Az(CH^3)^2 \end{matrix}\right\rangle CH - C^6H^5$$

qu'on transforme en tétraméthyldiamidotriphénylcarbinol en le dissolvant dans de l'acide chlorhydrique étendu et l'oxydant par du bioxyde de plomb en présence d'acide acétique. On décante pour séparer le chlorure de plomb formé et, par addition de soude, on précipite le carbinol sous forme d'une poudre rougeâtre qu'on redissout dans de l'acide chlorhydrique. La solution est alors introduite dans des bassins dont le couvercle

est muni de tiges en bois contre lesquelles le vert ı
dépose sous forme de cristaux verts.

En remplaçant, dans la fabrication du vert malach
thylaniline par de la diéthylaniline, on obtient le *vert* (
de la dibenzylaniline on obtient des matières colorant
plus jaune.

TRIAMIDOTRIPHÉNYLCARBINOL $\left.\begin{matrix} C^6H^4AzH^2 \\ C^6H^4AzH^2 \end{matrix}\right\rangle C.OH$

(*Pararosaniline.*)

Ses propriétés sont les mêmes que celles de la ro
naire.

On l'obtient par l'action de l'acide arsénique su
d'aniline et de paratoluidine. On le rencontre, à l'éta
drate, en petite quantité dans la fuchsine commercial

Ses dérivés méthylés, éthylés, phénylés... forn
acides, des sels qui constituent de belles matières c

Violet de Paris. — C'est l'éther chlorhydrique du pe
midotriphénylcarbinol ou pentaméthylpararosanilin

$$\left.\begin{matrix} C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4Az(CH^3)^2 \end{matrix}\right\rangle C.Cl - C^6H^4AzH(CH^3)$$

Le violet de Paris s'obtient en disposant sur une
mélange de 10 parties de diméthylaniline, 3 parti
cuivre, 2 parties de sel marin dissous dans 1 part
tique et 100 parties de sable. La masse s'échauff
on en forme des pains qu'on fait sécher dans une
à 40°. Lorsqu'elle a acquis une nuance mordor
vérise, on l'épuise avec de l'eau, puis on la traite
tion de sulfure de sodium qui précipite le cuivre
fure. On lave à l'eau, puis on traite par de l'eau bou
d'acide chlorhydrique qui laisse insoluble le sable

cuivre et dissout la matière colorante qu'on précipite par addition de sel marin et qu'on sèche sur des plaques de cuivre.

Violet cristallisé — C'est l'éther chlorhydrique de l'hexamétyhltriamidotriphénylcarbinol ou hexaméthylpararosaniline

$$\left.\begin{matrix} C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4Az(CH^3)^2 \end{matrix}\right\rangle C.Cl - C^6H^4Az(CH^3)^2$$

On l'obtient en ajoutant peu à peu de l'oxychlorure de carbone à un mélange de diméthylaniline et de chlorure d'aluminium. La réaction terminée, on rend la liqueur alcaline, on distille l'excès de diméthylaniline dans un courant de vapeur et on dissout la base du violet dans de l'acide chlorhydrique. On précipite la matière colorante par addition de sel marin. On filtre, on dissout le précipité dans l'eau bouillante et, par le refroidissement, le violet cristallise.

Vert méthyle. — On le prépare en faisant arriver du chlorure de méthyle dans un mélange de violet de Paris et d'alcool méthylique. On chauffe au-dessous de 100°, puis on précipite la base du violet non transformé par addition d'alcali. A la liqueur surnageante on ajoute de l'acide chlorhydrique et on précipite la matière colorante verte par un mélange de chlorure de zinc et de chlorure de sodium.

TRIAMIDOCRÉSYLDIPHÉNYLCARBINOL

$$\left.\begin{matrix} C^6H^4AzH^2 \\ C^6H^4AzH^2 \end{matrix}\right\rangle C.OH - C^6H^3(CH^3)AzH^2$$

(*Rosaniline ordinaire.*)

Cristaux incolores, presque insolubles dans l'eau et dans l'éther, un peu solubles dans l'alcool. Les agents réducteurs la transforment en leucaniline ou triamidocrésyldiphénylméthane.

Elle forme avec les acides des sels cristallisables à éclat vert métallique, solubles dans l'eau en rouge cramoisi.

Son chlorhydrate $\left.\begin{matrix} C^6H^4AzH^2 \\ C^6H^4AzH^2 \end{matrix}\right\rangle C.Cl - C^6H^3(CH^3)AzH^2$ est la fuchsine ordinaire.

Fuchsine — *Procédé à l'acide arsénique.* — La fuchsine s'obtient par oxydation, au moyen de l'acide arsénique, d'un mélange d'une molécule d'aniline, une molécule d'orthotoluidine et une molécule de paratoluidine (ou aniline pour rouge).

On chauffe dans une chaudière close en fonte, communiquant avec un serpentin, un mélange de 1 partie d'aniline pour rouge et 1,5 partie d'acide arsénique à 75 p. 100. On fait mouvoir l'agitateur et on élève peu à peu la température jusqu'à 180-190°. Une partie de l'aniline employée se dégage et se condense dans le serpentin, on l'utilise pour la fabrication de la safranine. Lorsqu'une tâte prélevée dans la chaudière est devenue cassante et présente des reflets mordorés, on cesse de chauffer et, à l'aide de poches en cuivre, on coule la masse sur des plaques de tôle. On la broie sous des meules avec de l'eau et on passe le tout au filtre-presse. On élimine ainsi, à l'état de solution concentrée, la majeure partie de l'acide arsénique libre. Le tourteau extrait du filtre est traité par l'eau chaude dans des chaudières closes qu'on chauffe au moyen d'un courant de vapeur de façon à y maintenir une pression d'environ deux atmosphères. Les arsenite et arseniate de rosaniline se dissolvent, on chasse la masse à travers un filtre-presse pour en séparer toutes les matières insolubles et la liqueur claire est introduite dans un bassin et additionnée de sel marin. Il se forme des arseniate et arsenite de sodium solubles et du chlorhydrate de rosaniline insoluble dans l'eau salée qui se dépose. On le recueille, on le redissout dans de l'eau bouillante et la solution est abandonnée dans de grands bacs où sont disposées des baguettes en bois sur lesquelles la fuchsine cristallise. Les eaux mères, additionnées d'une certaine quantité de carbonate de sodium, donnent un précipité résineux, renfermant de la mauvaniline et une certaine quantité de rosaniline, qu'on utilise pour la fabrication des *cerise*, *grenadine*, et le liquide, soumis à la cristallisation, fournit un nouveau dépôt de fuchsine. Enfin, les dernières eaux mères, précipitées par de la soude, donnent un dépôt riche en chrysaniline dont on se sert pour la fabrication de diverses matières colorantes grenat.

Procédé sans arsenic (Coupier) — On chauffe à 180° dans une

chaudière en fonte émaillée, communiquaut avec un serpentin, un mélange d'aniline pour rouge, de nitrobenzine, d'acide chlorhydrique et de tournure de fer. Une partie de l'aniline et de la nitrobenzine passe à la distillation. Lorsqu'une tâte, prélevée dans la chaudière, indique la fin de l'opération, on y envoie un courant de vapeur pour chasser les dernières portions d'aniline et de nitrobenzine, on reprend par de l'eau, on filtre et on précipite la matière colorante par le sel marin. La fuchsine ainsi obtenue est purifiée comme précédemment.

Fuchsine acide ou *rosaniline sulfonée.* — On l'obtient en traitant à une température de 150 à 170° de la rosaniline, desséchée à 110°, par quatre fois son poids d'acide sulfurique fumant à 20 p. 100 d'anhydride.

On verse la masse dans de l'eau, on la sature par de la chaux, on filtre pour séparer le dépôt de sulfate de calcium, on transforme, au moyen du carbonate de sodium, le sel de calcium soluble en sel de sodium et on évapore à sec.

Bleus d'aniline. — Les bleus d'aniline sont constitués par des dérivés phénylés de la rosaniline ordinaire; leur nuance est d'autant moins violette et plus bleue que la phénylation est plus complète.

On les obtient, soit par phénylation de la rosaniline, soit par oxydation ou déshydrogénation d'anilines phénylées ou phénylamines.

Bleu par phénylation de la rosaniline — On chauffe au bain d'huile à 180° dans une cornue ou cylindre vertical clos, en fonte émaillée, muni d'un agitateur, un mélange, en proportions variables suivant la nuance à obtenir, de chlorhydrate de rosaniline bien exempte de pararosaniline, d'aniline pure et d'une petite quantité d'acide benzoïque. Une partie de l'aniline (10 à 15 p. 100) échappe à la réaction et est condensée dans un serpentin.

Lorsqu'une tâte, prélevée dans la chaudière, et traitée par l'alcool, indique que le bleu est parvenu à la nuance voulue, on interrompt la communication avec le serpentin et, par une pression

d'air, on refoule le contenu de l'appareil dans une bassine en fonte émaillée où on le traite par de l'acide chlorhydrique. La matière colorante se précipite, on la recueille sur un filtre et on la soumet à plusieurs lavages, à l'acide chlorhydrique étendu et à l'eau. Les eaux de lavages, renfermant en dissolution du chlorhydrate d'aniline, sont abandonnées au refroidissement. La majeure partie de l'acide benzoïque employé remonte à la surface, on le recueille et la solution, additionnée de chaux, est soumise à la distillation dans un courant de vapeur pour en séparer l'aniline qu'elle renferme.

Le bleu d'aniline ainsi obtenu est soluble dans l'alcool, mais insoluble dans l'eau ; pour le rendre soluble, on le transforme en dérivé sulfoné qu'on prépare en le traitant dans des chaudières doublées de plomb par quatre à six fois son poids d'acide sulfurique ordinaire ou d'un mélange d'acide sulfurique ordinaire et d'acide sulfurique fumant, suivant que l'on veut obtenir un dérivé mono ou disulfoné. La température ne doit pas dépasser 45°. L'opération terminée, on verse le tout dans de l'eau, le dérivé sulfoné du bleu se précipite, on le lave à l'eau, on le sature par de la soude et on sèche la masse à 50°.

Bleu de diphénylamine. — Ce bleu s'obtient par l'action déshydrogénante de l'acide oxalique sur la diphénylamine. Le bleu obtenu étant insoluble dans l'eau, on le transforme, comme dans le procédé précédent, en dérivé sulfoné soluble. On peut éviter cette seconde phase de l'opération en ajoutant l'acide sulfurique au mélange de diphénylamine et d'acide oxalique ; le bleu obtenu, traité par un alcali, est alors directement soluble dans l'eau.

On chauffe à 130°, dans une chaudière en fonte émaillée, un mélange de 1 partie de diphénylamine, 2 à 3 parties d'acide oxalique et une demi-partie d'acide sulfurique à 66° B. Au bout de dix-huit à vingt heures, on reprend la masse par de l'eau bouillante, on sature par de l'ammoniaque, on filtre et on précipite le dérivé sulfoné du bleu par addition d'acide sulfurique en excès. On recueille la matière colorante sur un filtre, on la lave à l'eau, puis, par addition de lessive de soude, on la transforme en sel de sodium qu'on sèche à basse température. On peut, dans ce procédé, rem-

placer la diphénylamine par de la méthyldiphénylamine, de l'éthyldiphénylamine, etc.., avec lesquelles on obtient également des matières colorantes bleues.

TRIPHÉNYLCARBINOL-CARBONIQUE $\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!C.OH - C^6H^4.CO.OH$

Ce composé n'a pu être isolé, mais on connaît son anhydride, la phtalophénone ou benzine-phtaléine $\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!C - C^6H^4 - CO$ (O) qu'on obtient par l'action du chlorure d'aluminium sur un mélange de chlorure de phtalyle $C^6H^4 < \begin{matrix} CH^3 \\ CO \end{matrix} > O$ et de benzine et dont les dérivés hydroxylés constituent, pour la plupart, des matières colorantes, qu'on prépare d'une façon générale, par l'action de l'anhydride phtalique sur un phénol en présence d'un déshydratant.

Ces *phtaléines*, telles que la benzine-phtaléine :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!C - C^6H^4 - CO \quad (O)$$

se transforment, par l'action des agents réducteurs, d'abord en *phtalines*.

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!C < C^6H^4 - CO \quad (O) + H^2 = \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!CH - C^6H^4 - CO.OH$$

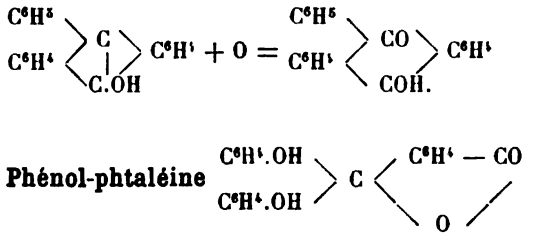
puis en *phtalols*.

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!CH - C^6H^4 - CO.OH + H^4 = \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!CH - C^6H^4 - CH^2.OH + H^2O$$

Les phtalines, traitées par les agents déshydratants, donnent une *phtalidine*

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!CH - C^6H^4 - CO.OH = \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^4 \end{matrix}\!\!<\!\begin{matrix} C \\ | \\ C.OH \end{matrix}\!\!>\!C^6H^4 + H^2O$$

qui enfin, par oxydation, se transforme en *phtalidéine*.



Phénol-phtaléine

Cristaux fusibles à 250-253°, solubles dans l'alcool et l'éther. Les alcalis et les carbonates alcalins la colorent en rouge violacé et cette coloration disparaît sous l'influence des acides.

On l'obtient en chauffant à 120° un mélange de 2,5 parties d'anhydride phtalique, 2 parties d'acide sulfurique et 5 parties de phénol.

La phénol-phtaléine est employée comme indicateur dans les dosages acidimétriques.

Résorcine-phtaléine

On ne connaît que son anhydride, la fluorescéine :

Poudre rouge, décomposable par la chaleur sans fondre, peu soluble dans l'eau et l'alcool. Ses solutions sont très fluorescentes. Elle est employée pour la fabrication des éosines.

Préparation de la fluorescéine. — On l'obtient en chauffant au bain d'huile, à 200°, un mélange de 1 partie d'anhydride phtalique et 1,5 partie de résorcine. L'opération terminée on réduit la masse en poudre et on purifie la fluorescéine par un lavage avec 3 parties d'alcool.

Préparation de l'éosine. — L'éosine est le sel de potassium de la fluorescéine tétrabromée. Pour l'obtenir, on dissout une molé-

cule de fluorescéine dans de la lessive de soude caustique, on y ajoute 4 molécules de brome également en solution alcaline, puis une certaine quantité de chlorate de potassium. Le brome, se trouvant à l'état de bromure et de bromate, ne réagit pas sur la fluorescéine, mais, par addition d'un acide, le brome devient libre et la réaction a lieu ; il se forme en même temps de l'acide bromhydrique que le chlorate de potassium décompose en mettant de nouveau du brome en liberté. La fluorescéine tétrabromée se dépose, on la recueille sur un filtre, on la lave, puis on la sature exactement par du carbonate de potassium. La solution est évaporée à sec et le résidu constitue l'éosine connue sous le nom d'*éosine jaunâtre*.

On obtient, par des méthodes analogues, la dibromofluorescéine ou *éosine-orange;* la tétraiodofluorescéine ou *érythrosine B* ou *pyrosine*, la diiodofluorescéine ou erythrosine G ; la dibromodinitrofluorescéine ou *écarlate* ou *lutécienne* qu'on prépare par l'action du brome sur la nitrofluorescéine; la tétrabromoéthylfluorescéine ou *primerose ;* le *rose Bengale*, la *phloxine* qu'on obtient en soumettant à la bromuration des fluorescéines chlorées, préparées par l'action de la résorcine sur un acide phtalique chloré.

Pyrogallol-phtaléine $\begin{matrix} C^6H^2(OH)^3 \\ C^6H^2(OH)^3 \end{matrix} \Big\rangle C \Big\langle \begin{matrix} C^6H^4 - CO \\ O \end{matrix}$

On ne connaît que ses anhydrides.

L'anhydride : $\left(\begin{matrix} C^6H^2(OH) \\ C^6H^2(OH) \end{matrix} \Big\rangle \begin{matrix} -O \\ O \\ -O \end{matrix} \right) = C \Big\langle \begin{matrix} C^6H^4 - CO \\ O \end{matrix}$

ou *galléine* s'obtient en chauffant au bain d'huile à 200°, dans des chaudières en fonte, un mélange de 1 partie d'anhydride phtalique et deux parties d'acide gallique. L'opération terminée, on épuise la masse par de l'alcool qui dissout la galléine. Par distillation on régénère l'alcool et la galléine reste comme résidu.

Elle est en cristaux brun rouge à reflets verts, peu solubles dans l'eau, solubles en rouge dans les alcalis. Elle fournit en teinture des nuances violettes.

La phtalidéine de la galléine est la *céruléine*

$$\left(\begin{matrix} C^6H^2(OH) \\ C^6H(OH) \end{matrix} \begin{matrix} \text{——}O \\ > O \mid \\ \text{——}O \end{matrix}\right) \begin{matrix} \diagup CO \diagdown C^6H^4 \\ = C \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

qui est une matière colorante verte qu'on obtient en
180-190° de la galléine sèche avec 20 fois son poids
furique. On verse dans de l'eau et on recueille la n
rante sur un filtre, on la lave et on la conserve so
pâte à 20 p. 100.

Elle se présente sous forme d'une masse noirâtr
dans l'eau, soluble en vert dans les alcalis. Elle for
bisulfites alcalins une combinaison, soluble dans
utilise pour la préparation de la *céruléine soluble*.

ACIDES

ACIDE BENZOIQUE. $C^6H^5 — CO.O$

Propriétés. — Lames ou aiguilles incolores, inodc
à 121°, sublimables vers 145°, bouillant à 249°, très
dans l'eau (0,18 p. 100 à +4°,5, 8 p. 100 à 100°), très
l'alcool, l'éther, les hydrocarbures.

Il est facilement entraîné par la vapeur d'eau.

Distillé avec un excès de chaux ou de baryte, il se
benzine et acide carbonique.

$$C^6H^5 — CO.OH = C^6H^6 + CO^2$$

On le rencontre dans le benjoin et les baumes du
Tolu.

Fabrication. — *Au moyen du benjoin.* — On peut
simple sublimation ou mieux en faisant bouillir le
en poudre avec du lait de chaux, on filtre, et on pr

benzoïque par de l'acide chlorhydrique. On le purifie par sublimation ou par cristallisation dans l'eau bouillante.

Au moyen de l'acide hippurique extrait de l'urine des herbivores. — On ajoute à l'urine 10 p. 100 de sel marin. L'acide hippurique se précipite, on le recueille sur des filtres en laine et on le fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique qui le dédouble en glycocolle qui reste dissous et acide benzoïque qui se précipite.

$$CO.OH - CH^2 - AzH(C^7H^5O) + H^2O = C^7H^6O^2 + CO.OH - CH^2 - AzH^2$$

On le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

Au moyen du chlorure de benzyle. — Le chlorure de benzyle, obtenu par l'action du chlore sur le toluène bouillant, est mis à bouillir avec de l'acide nitrique étendu.

$$C^6H^5 - CH^2Cl + 2O = C^6H^5 - CO.OH + HCl$$

Par le refroidissement l'acide benzoïque se dépose, on le purifie comme précédemment.

BENZOATES MÉTALLIQUES. $C^6H^5 - CO.OM'$

Les benzoates sont en général solubles dans l'eau, l'alcool et cristallisables. Les acides les décomposent avec séparation d'acide benzoïque.

Benzoate d'ammonium $C^7H^5O^2(AzH^4)$. — Cristaux déliquescents. Par évaporation de sa dissolution il se transforme en sel acide.

Benzoate de baryum $(C^7H^5O^2)^2 Ba + 2H^2O$. — Cristaux très solubles dans l'eau bouillante.

Benzoate de calcium $(C^7H^5O^2)^2 Ca + 2H^2O$. — Aiguilles efflorescentes, solubles dans l'eau (5 p. 100 à froid).

Benzoate ferrique. — Aiguilles jaunâtres insolubles dans l'eau.

Benzoate de potassium $C^7H^5O^2Na + 3H^2O$. — Cristaux très solubles dans l'eau et l'alcool.

Benzoate de sodium $C^7H^5O^2Na + H^2O$. — Aiguilles efflorescentes.

ÉTHERS BENZOIQUES

On les obtient en saturant de gaz chlorhydrique une solution d'acide benzoïque dans l'alcool à éthérifier.

Le benzoate de méthyle $C^7H^5O^2$ (CH^3) bout à 198°.

Le benzoate d'éthyle $C^7H^5O^2$ (C^2H^5) bout à 209°.

Le benzoate d'amyle $C^7H^5O^2$ (C^5H^{11}) bout à 261°.

ACIDES BENZOIQUES PHÉNOLIQUES

Acide orthoxybenzoïque $C^6H^4(OH)_{(2)} - CO.OH_{(1)}$

(*Acide salicylique.*)

Propriétés. — Cristaux fusibles à 158°, peu solubles dans l'eau (0,22 p. 100 à + 15°, 7,9 p. 100 à 100°), très solubles dans l'alcool et l'éther, peu solubles dans la glycérine (1,7 p. 100 à + 17°).

L'eau à 220° ou les acides étendus à 150° le transforment en phénol et acide carbonique. Sa solution se colore en violet par le perchlorure de fer.

Fabrication. — On l'obtient par l'action de l'anhydride carbonique sur le phénate de sodium.

Il se forme d'abord du phénylcarbonate de sodium.

$$C^6H^5 - ONa + CO^2 = C^6H^5.O - CO.ONa$$

qui, à 180-200°, par suite d'une transposition moléculaire, se transforme en salicylate.

$$C^6H^5.O - CO.ONa = C^6H^4.OH - CO.ONa$$

En outre, comme le salicylate formé réagit sur le phénate de

sodium pour former un salicylate basique, il en résulte un dégagement de phénol :

$$C^6H^4.OH - CO.ONa + C^6H^5.ONa = C^6H^4.ONa - CO.ONa + C^6H^5.OH$$

On dissout du phénol dans une quantité équivalente de lessive de soude concentrée. On dessèche la masse pâteuse, puis on l'introduit, encore chaude, dans une cornue de fer que l'on chauffe, en même temps qu'on y fait passer un courant d'acide carbonique. Lorsque la température a atteint 220-250° et qu'il ne distille plus de phénol, on reprend la masse par de l'eau et on précipite l'acide salicylique par de l'acide chlorhydrique. On arrive plus facilement au même résultat en plaçant le phénol sodé sur des toiles métalliques disposées dans des étuves chauffées et traversées par un courant d'acide carbonique.

On peut éviter la formation du salicylate basique et le dégagement de phénol en disposant le phénate de sodium desséché dans un autoclave et y faisant arriver, sous pression, la quantité théorique de gaz carbonique nécessaire à la réaction. On chauffe à 120-130 pendant quelques heures, puis on reprend la masse par de l'eau et on en précipite l'acide salicylique par de l'acide chlorhydrique. L'acide salicylique obtenu est purifié par compression et par cristallisation.

Si, dans les procédés précédents, on remplace la soude par de la potasse, on n'obtient que de l'acide paraoxybenzoïque.

Applications. — L'acide salicylique est employé comme antiseptique.

Salicylates métalliques C^6H^4 (OH) — CO.OM. Ils sont solubles dans l'eau et cristallisables. On les obtient par l'action de l'acide salicylique sur les carbonates métalliques.

Les salicylates alcalins remplacent souvent l'acide salicylique dans ses applications, comme étant plus facilement solubles dans l'eau.

Éthers salicyliques. — On les obtient en saturant de gaz chlorhydrique une solution d'acide salicylique dans l'alcool à éthérifier.

Le *salicylate de méthyle* C^6H^4OH — CO. O(CH majeure partie de l'essence de Wintergreen. Il bou

Le *salicylate de phényle* C^6H^4OH — CO.O (C^6 H^5) tient par l'action de l'acide salicylique sur le phén d'acide sulfurique. Il est employé comme antiseptiq

Acide métaoxybenzoïque. C^6H^4 $(OH)_{(3)}$ — CO.

Poudre cristalline, fusible à 200°, peu soluble l'alcool froids, soluble à chaud. Sa solution n'est pas lct par le perchlorure de fer.

On l'obtient par l'action de la potasse fondante su sulfobenzoïque ou métabromobenzoïque ou de l'ac une solution d'acide métamidobenzoïque.

Ses sels alcalins et alcalino-terreux sont solub les autres insolubles.

Acide paraoxybenzoïque C^6H^4 $(OH)_{(4)}$ — CO

Aiguilles fusibles à 209°, solubles dans l'eau bou l'éther.

Il se forme par l'action de la potasse en fusion ou l'aloès ou par l'action du gaz carbonique, à 1 phénate de sodium.

Ses sels sont solubles dans l'eau et cristallisabl

Son dérivé méthylique, l'*acide méthylparaoxyben anisique* C^6H^4 $(OCH^3)_{(4)}$ — $CO.OH_{(1)}$, s'obtient pa moyen de l'acide nitrique, des essences d'anis, de gon. Il se présente sous forme de cristaux fusibles à dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther. Ses sels son

Acide protocatéchique. $C^6H^3(OH)^2_{(3,4)}$ — C

Cristaux renfermant 1 mol. H^2O, anhydres à 198°, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'ét tion sèche, il ne donne que de la pyrocatéchine carbonique. Le perchlorure de fer le colore en alcalis font virer la nuance au rouge.

Il se forme par fusion avec de la potasse d'un grand nombre de substances, telles que la catéchine, la maclurine, la résine de gaïac, l'assa-fœtida, le benjoin, l'acide pipérique, l'essence de girofle, etc.

Son dérivé méthylique l'*acide méthylprotocatéchique* ou *acide vanillique* $C^6H^3(OCH^3)(_3)OH(_4)-CO.OH(_1)$ est en aiguilles fusibles à 211-212°, sublimables, solubles dans l'eau. Il se forme par oxydation de la vanilline.

Acide gallique. $C^6H^2(OH)^3 - CO.OH + H^2O$

Propriétés. — Aiguilles soyeuses, anhydres à 100°, très solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther. A 210°, il se décompose en acide carbonique et acide pyrogallique.

Ses solutions s'altèrent à l'air, surtout en présence des alcalis. Elles précipitent en bleu les solutions des sels ferriques, mais ne précipitent ni la gélatine, ni les sels des alcalis organiques.

Il réduit les sels d'or et d'argent. Le permanganate de potassium le transforme totalement en acide carbonique.

On le rencontre dans un grand nombre de fruits et de graines, dans les feuilles de sumac, etc.

Préparation. — L'acide gallique s'extrait, par l'eau bouillante, des noix de Galle fermentées dans lesquelles l'acide tannique, par le fait de la fermentation, s'est transformé en acide gallique.

$$C^{14}H^{10}O^9 + H^2O = 2C^7H^6O^5$$

Les noix de Galle, grossièrement concassées et humectées d'eau, sont abandonnées pendant deux mois à la fermentation, puis épuisées par l'eau bouillante. Par le refroidissement, l'acide gallique se dépose. Pour le purifier, on le redissout dans de l'eau, on décolore la liqueur par le noir animal et on fait cristalliser.

TANNINS

Les tannins sont, pour la plupart, des anhydrides d'acides phénoliques.

Ils sont amorphes, solubles dans l'eau, de saveur astringente ; ils précipitent l'albumine, la gélatine, les alcaloïdes organiques et donnent, avec les sels ferriques, des précipités bleus ou verts. Ils s'oxydent facilement à l'air, surtout en présence des alcalis.

Ils sont très répandus dans la nature, particulièrement dans les écorces ou les feuilles de presque tous les végétaux.

Certaines écorces, telles que celles de chêne, de châtaignier, de québracho en renferment une proportion assez grande pour pouvoir être employées directement comme matières tannantes, en teinture ou pour le tannage des peaux.

Acide gallotannique $C^{14}H^{10}O^{9}$

(*Tannin ordinaire.*)

C'est le premier anhydride de l'acide gallique.

$$2C^{7}H^{6}O^{5} - H^{2}O = C^{14}H^{10}O^{9}.$$

Propriétés. — Masse amorphe, légère, soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther anhydre, mais soluble dans l'éther aqueux. Cette solution n'est pas miscible à l'éther, mais se dissout dans l'alcool ; mélangée avec de l'eau, elle se sépare en trois couches : la couche inférieure est une solution de tannin dans l'éther aqueux, la couche intermédiaire une solution de tannin dans l'eau éthérée, la couche supérieure est de l'éther presque pur.

Le tannin fond en se décomposant vers 210-215° en donnant du pyrogallol, de l'acide métagallique et de l'acide carbonique. En solution aqueuse, surtout en présence des alcalis, il absorbe l'oxygène, brunit et se transforme en acide gallique.

Les acides minéraux étendus le transforment également à l'ébullition en acide gallique par hydratation.

$$C^{14}H^{10}O^{9} + H^{2}O = 2C^{7}H^{6}O^{5}$$

Il précipite la gélatine, les alcaloïdes et donne, avec les sels ferriques, un précipité bleu noirâtre (encre).

Préparation. — Le tannin s'extrait des noix de Galle que l'on concasse et qu'on abandonne dans des cylindres verticaux avec

de l'éther saturé d'eau. Au bout de vingt-quatre heures, on écoule le liquide dans un récipient où il se sépare en deux couches. La couche supérieure est de l'éther tenant en dissolution une petite quantité de tannin et d'acide gallique qu'on utilise pour l'opération suivante et la couche inférieure, qui est une solution sirupeuse de tannin dans de l'éther hydraté, est soumise à l'évaporation dans des vases plats. Le résidu, desséché dans une étuve à la température de 120 à 130°, se transforme en une masse légère, spongieuse, légèrement jaunâtre qui est le *tannin à l'éther*. On peut, pour le traitement des noix de Galle, remplacer l'éther par un mélange, volumes égaux, d'alcool et d'éther. On obtient, dans ce cas, une solution homogène qui, après distillation, laisse un résidu de tannin qu'on dessèche à l'étuve à 120°, comme précédemment.

Catéchines.

Les catéchines possèdent la plupart des propriétés des tannins.

La catéchine du cachou $C^{52}H^{36}O^{16}$ se présente sous forme d'aiguilles incolores, à peine solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Sa solution précipite l'albumine, mais non la gélatine. En présence des alcalis, elle s'oxyde rapidement à l'air avec formation de matières brunes.

On l'obtient en traitant le cachou par huit ou dix fois son poids d'eau bouillante, on filtre et, par le refroidissement, la catéchine se dépose souillée d'acide cachoutannique; pour la purifier, on la dissout dans l'alcool faible et on épuise la solution par de l'éther. Sa solution éthérée laisse, par distillation, un résidu épais qu'on redissout dans l'eau bouillante et qui, par refroidissement, abandonne la catéchine à peu près incolore.

Tannage.

Le but du tannage est de rendre les peaux imperméables et imputrescibles, tout en leur conservant leur souplesse et leur élasticité.

Fabrication des cuirs forts. — Les peaux, employées pour la fabrication des cuirs forts ou cuirs à semelles, sont spécialement

des peaux de bœufs ou de buffles. Ces peaux sont importées en grande partie de Buenos-Ayres et de Montevideo sous forme de *peaux sèches*, c'est-à-dire simplement séchées à l'air ou à l'état de *peaux salées*, c'est-à-dire saupoudrées de sel qui a pour but de prévenir leur altération.

Trempage ou lavage. — La première opération à faire subir aux peaux est un lavage prolongé pour les ramollir et dissoudre le sel dont elles sont imprégnées. D'ordinaire on attache les peaux à des pieux enfoncés dans le lit de la rivière et on les abandonne à elles-mêmes pendant deux ou trois jours. Au bout de ce temps, on les foule avec les pieds, puis on les porte sur un chevalet formé d'une pièce de bois inclinée, demi-cylindrique et on les frotte avec une lame courbe en fer à tranchant émoussé ou *couteau rond* pour les étendre, les nettoyer et les assouplir.

Epilage ou ébourrage. — Il a pour but d'*ouvrir* la peau, c'est-à-dire d'en dilater les pores et d'y produire en outre une altération capable de détruire l'adhérence du poil avec l'épiderme et d'en faciliter la séparation. On arrive à ce résultat en abandonnant les peaux dans une chambre close sur le sol de laquelle on entretient un feu de tannée sèche. Sous l'influence de la chaleur, la peau éprouve un commencement de fermentation et on est averti que l'opération est terminée lorsque, par le frottement de l'ongle, le poil se détache facilement. On sort alors les peaux de l'échauffe et, pour en arracher le poil, on les étend sur le chevalet et on les frotte de haut en bas avec le couteau rond ; puis, à l'aide d'un couteau tranchant à deux manches, on les débarrasse de la chair qui y adhère encore, en même temps qu'on en sépare les oreilles, les bouts de pattes, en un mot toutes les parties inutiles. Ces déchets, après avoir été additionnés de chaux, sont séchés sur des claies et utilisés pour la fabrication de la gélatine.

Gonflement. — Les peaux ébourrées et bien nettoyées sont alors soumises à l'action de bains acides qui ont pour but de gonfler leurs pores et de faciliter la pénétration du tannin. Le plus généralement on se sert de jus de tan aigri ou *jusée* qu'on obtient

en abandonnant dans de l'eau du tan épuisé qui, par fermentation, fournit des acides acétique et gallique. Quelquefois, on remplace la jusée par une solution faible d'acide sulfurique, d'acide chlorhydrique ou d'acide oxalique.

La *passerie* où se fait le gonflement des peaux comprend quatre ou cinq cuves en bois renfermant de la jusée de plus en plus faible. On introduit les peaux successivement dans chaque cuve en commençant par la plus faible, en ayant soin de les relever et de les faire égoutter à l'air deux fois par jour. La durée du séjour des peaux dans chaque cuve est de deux ou trois jours. Au sortir de la dernière cuve, les peaux sont encore abandonnées pendant deux ou trois semaines dans une cuve renfermant de la jusée fraîche, après quoi on les soumet au tannage.

Tannage. — Il se fait en disposant les peaux gonflées dans de grandes *fosses* où on les abandonne pendant longtemps en contact avec du tan en poudre.

Le tan est obtenu au moyen d'écorces de chêne que l'on pulvérise, soit au moyen de meules ou de moulins à noix ou de moulins à scies.

Les fosses sont en général de grandes cuves de trois mètres de profondeur, de forme cylindrique ou carrée. Elles sont en chêne, plus rarement en maçonnerie.

Pour *mettre en couche* les peaux dans les fosses, on place d'abord au fond de la fosse une couche de 15 à 20 centimètres de tannée ou tan épuisé ; on la recouvre d'une couche de 3 à 4 centimètres de tan neuf et humecté d'eau, puis on étend une première peau qu'on recouvre d'une couche de 2 à 3 centimètres de tan ; on place au-dessus une nouvelle peau et ainsi de suite jusqu'à ce que la cuve soit pleine à 40 ou 50 centimètres de son bord supérieur. On achève de la remplir avec du tan, puis on l'*abreuve* en y ajoutant une quantité d'eau convenable pour maintenir toute la masse imbibée.

Tous les trois ou quatre mois, on retire les cuirs de la fosse, on les balaye pour enlever toute la tannée qui y adhère, puis on les remet en fosse avec de nouveau tan. Après trois opérations semblables, c'est-à-dire au bout de neuf à douze mois, le tannage est

terminé. On sèche les cuirs en les suspendant à l'air sous des hangars, puis, pour leur donner plus de consistance, plus d'imperméabilité et pour régulariser leur épaisseur, on les étend sur une table de fonte et on présente successivement toutes leurs parties à l'action d'un marteau-pilon.

Dans le but d'accélérer le tannage, au lieu d'abandonner les peaux simplement en contact du tan humecté d'eau, on les plonge quelquefois dans une solution d'extrait de chêne ou d'extrait de châtaignier; c'est ce qu'on appelle le *tannage à la flotte*. Leur transformation en cuir est plus rapide, mais les cuirs ainsi obtenus sont inférieurs à ceux préparés par le procédé ordinaire.

Fabrication des cuirs à œuvre. — Les cuirs à œuvre sont des cuirs destinés aux usages de la sellerie, de la carrosserie, de la cordonnerie. Les peaux employées sont des peaux de vache, de veau, de cheval, de chèvre et de mouton.

La fabrication des cuirs à œuvre diffère de celle des cuirs forts en ce que l'ébourrage, au lieu de se faire par fermentation, s'effectue au moyen d'un lait de chaux (pelanage). Les peaux bien nettoyées sont introduites dans des bassins ou *pelains* renfermant un lait de chaux faible. On emploie en général trois pelains, un *pelain mort* ne renfermant presque plus de chaux, un *pelain faible* et un *pelain neuf* n'ayant pas encore servi. La durée du séjour des peaux dans ces pelains est de un ou deux jours.

Au sortir des pelains, les peaux sont lavées et ébourrées avec le couteau rond qui en arrache le poil. Elles sont ensuite écharnées, puis soumises au gonflement dans du jus de tan aigri. On procède ensuite au tannage proprement dit qui se fait en général comme celui des cuirs forts avec cette seule différence qu'au lieu de leur donner trois *poudres*, c'est-à-dire de renouveler trois fois le tan, on se contente d'une ou de deux poudres, suivant l'épaisseur de la peau. Les cuirs ainsi obtenus portent les noms de *vaches* ou *veaux en croûte*. Quant aux peaux de cheval, leur tannage, au lieu de s'effectuer en fosses, se fait à la flotte en les suspendant dans des cuves contenant des solutions de matières tannantes.

Corroyage. — Le corroyage a pour but de transformer les

cuirs à œuvre en produits propres à être employés dans la cordonnerie, la sellerie, la corroierie, etc...

On ramollit d'abord les cuirs en les faisant tremper dans des baquets pleins d'eau, puis, après les avoir étendus sur des claies en bois, on les foule aux pieds ou on les bat à l'aide d'une masse en bois ou *bigorne*. Ce travail peut aussi être exécuté au moyen de machines spéciales, telles que le *tonneau à fouler*.

Les cuirs ainsi assouplis sont portés sur le chevalet et nettoyés dans toutes leurs parties à l'aide d'un couteau à deux tranchants ou *couteau à revers*, puis soumis à des frictions réitérées dans le but de relever la fleur, de rétablir le grain et de leur donner dans toutes leurs parties un aspect uniforme. On se sert pour cela d'une pièce de bois ou *marguerite* de 40 à 50 centimètres de longueur sur 12 centimètres de largeur, plate en dessus où elle est munie d'une poignée et bombée en dessous et sillonnée de cannelures parallèles.

Après le margueritage, on étire les cuirs en les raclant au moyen d'une plaque en fer ou en cuivre à tranchant émoussé.

Les cuirs ainsi obtenus portent le nom de *cuirs étirés*. Les bourreliers et les selliers en font un grand usage.

Les cuirs *lissés* sont des cuirs qui, après les opérations précédentes, sont passés en suif, mis en noir et lustrés.

La mise en suif s'effectue en imprégnant le cuir sur ses deux faces, à l'aide d'un pinceau, de suif fondu. Le cuir, plié en quatre, est ensuite abandonné, pendant huit à dix heures, dans un tonneau, puis foulé dans de l'eau, au pied ou à la bigorne. Pour donner le noir, on frotte le côté de la fleur avec une solution ferrugineuse obtenue en faisant dissoudre de la ferraille dans de l'acide pyroligneux. Enfin on le lustre avec une décoction d'épine-vinette et on le dresse en le frottant avec une plaque de verre épais. Ces cuirs sont utilisés par les bourreliers pour la confection des harnais.

Pour la fabrication des cuirs dits *cuirs en huile*, on remplace le suif par du *dégras*, formé en grande partie d'huile de poisson ayant servi au chamoisage. Les cuirs en huile destinés aux bourreliers sont ensuite mis en noir, ceux employés dans la cordonnerie sont conservés avec leur couleur propre.

Cuirs de Russie. — Le cuir de Russie est en général fabriqué avec des peaux de bœufs, de cheval et de chèvre qu'on imprègne d'une huile essentielle, provenant de la distillation de l'écorce de bouleau, qui lui communique une odeur particulière et le met à l'abri de la moisissure et de l'attaque des insectes.

Les peaux sont d'abord travaillées comme d'ordinaire et mises à gonfler dans un bain acide obtenu par la fermentation d'un mélange de farine de seigle et de farine d'avoine. Le tannage se fait, avec des écorces de bouleau, de saule et de pin, puis le cuir est imprégné, du côté de la chair, d'un mélange d'huile de poisson et d'huile de bouleau. La couleur rouge qu'on lui donne le plus souvent est obtenue en enduisant le côté de la fleur d'abord d'une solution d'alun, puis d'une décoction de bois de Brésil, de santal ou de cochenille.

Hongroyage. — Les cuirs hongroyés sont des cuirs forts qui, au lieu d'être tannés, sont rendus imputrescibles par l'emploi d'une solution de chlorhydrate d'alumine, puis ensuite passés en suif. Ils sont utilisés par les bourreliers et les selliers pour la confection des harnais de campagne.

Les peaux, qui sont toujours des peaux fraîches ou *vertes*, sont d'abord écharnées et *rasées* pour en séparer le poil, puis introduites dans des cuves ovales où on les foule aux pieds après les avoir additionnées d'une solution de chlorhydrate d'alumine obtenue en faisant dissoudre dans de l'eau un mélange d'alun et de sel marin. On les laisse encore tremper huit à dix jours dans la solution d'alun, puis on les passe en suif après les avoir laissé séjourner quelque temps dans une étuve.

Mégissage. — Le mégissage comprend le travail des peaux de mouton et de chevreau pour ganterie et celui des peaux qui doivent conserver leur poil.

Comme dans le hongroyage, on emploie, pour les rendre imputrescibles, un mélange d'alun et de sel marin. Quant à l'épilage, il se fait au moyen de chaux et d'orpiment.

Chamoisage. — Il ne diffère du mégissage qu'en ce que les

cuirs une fois obtenus sont passés en huile, puis dégraissés au moyen d'une solution de potasse. Le produit de ce dégraissage est utilisé, sous le nom de dégras, par les corroyeurs.

ACIDES TOLUIQUES. $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^3 \\ CO.OH \end{matrix} \right.$

On les obtient par saponification de leurs nitriles $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^3 \\ CAz \end{matrix} \right.$

L'*acide orthotoluique* fond à 102°.

L'*acide métatoluique* fond à 110°,5 et bout à 263°.

L'*acide poratoluique* fond à 180° et bout à 275°.

ACIDES PHTALIQUES. $C^6H^4(CO.OH)^2$

Acide orthophtalique. — Cristaux fusibles à 182° peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther. La chaleur le dédouble en eau et anhydride phtalique. On le prépare, industriellement, par oxydation de la naphtaline tétrachlorée. On chauffe au bain-marie, à 80°, de la naphtaline et on y fait passer un courant de chlore. La température s'élève à 150-200°. Au bout de dix heures, on verse le produit dans de l'eau bouillante et, au moyen de presses, on sépare la naphtaline tétrachlorée solide de la naphtaline dichlorée qui l'accompagne. La naphtaline tétrachlorée est alors oxydée par de l'acide nitrique. L'opération se fait dans des chaudières en fonte émaillée. On y introduit d'abord l'acide nitrique, on chauffe légèrement et on ajoute peu à peu la naphtaline tétrachlorée. Il se dégage des vapeurs rutilantes et, quand la réaction est terminée, on reprend la masse par de l'eau bouillante qui, par le refroidissement, abandonne l'acide phtalique. On le transforme en anhydride phtalique $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle O$ par sublimation, en le chauffant dans un cylindre en fonte disposé dans un second cylindre contenant de la paraffine maintenue à 230°. L'anhydride phtalique se sublime dans une chambre en maçonnerie.

Il est employé pour la fabrication des éosines.

Acide méta ou *isophtalique.* — Aiguilles fusibles vers 300°.

Acide para ou *téréphtalique.* — Poudre blanche, sublimable sans fondre vers 300°.

PRODUITS D'ADDITION DE LA SÉRIE AROMATIQUE

On peut les diviser en plusieurs classes :

1° **Les composés répondant à la formule** $C^n H^{2n-6} A^6$. Tels sont :

L'*hexahydrure de benzine* $C^6H^6.H^6$ bouillant à 69°.

L'*hexahydrure de toluène* $C^7H^8.H^6$ bouillant à 104°.

L'*hexahydrure de xylène* $C^8H^{10}.H^6$ bouillant à 122°.

L'*hexahydrure de cumène* $C^9H^{12}H^6$ bouillant à 148°.

Ces hydrocarbures font partie des pétroles du Caucase et se rencontrent, en petite quantité, dans les essences de résine. Leurs propriétés sont celles de corps saturés ; ils sont très stables et résistent à l'action des divers agents chimiques.

A cette même classe appartiennent encore :

L'hexachlorure de benzine $C^6H^6Cl^6$, obtenu par l'action du chlore sur la benzine au soleil.

L'*inosite* $C^6.H^6$ $(OH)^6$ que l'on extrait des feuilles de noyer.

L'*acide quinique* C^6H $(OH)^4$ $(CO.OH)$. H^6 que l'on rencontre dans les quinquinas et le café.

2° **Les composés répondant à la formule** C^nH^{2n-6}. A^4. Tels sont :

Le *tétrahydrure de benzine* ou *hexène* $C^6H^6.H^4$, bouillant à 73°.

Le *tétrahydrure de toluène* ou *heptène* $C^7H^8.H^4$, bouillant à 104°.

Le *tétrahydrure de xylène* ou *octène* $C^8H^{10}.H^4$, bouillant à 129°.

Ces hydrocarbures se rencontrent dans les essences de résine. Par leurs propriétés ils se rapprochent des terpènes ; ils sont oxydables à l'air, facilement altérables par l'action de divers agents chimiques ; l'acide sulfurique les polymérise.

3° **Les composés répondant à la formule** $C^nH^{2n-6}A^2$. Ils comprennent le *cantharène* C^8H^{12} ou *dihydrure d'orthoxylène* et toute la série des carbures *térébéniques* ou *terpènes*, ainsi que tous les composés qui en dérivent.

4° **Les hydronaphtalines, hydroanthracènes, etc.** Tels sont :

Le dihydrure de naphtaline	$C^{10}H^8.H^2$	bouillant	à 205°.
Le tétrahydrure —	$C^{10}H^8.H^4$	—	à 200°.
L'hexahydrure —	$C^{10}H^8.H^6$	—	à 197°.
Le dihydrure d'anthracène	$C^{14}H^{10}.H^2$	—	à 305°.
L'hexahydrure d'anthracène	$C^{14}H^{10}.H^6$,	—	à 290°.

On les obtient en chauffant en tubes scellés de la naphtaline ou de l'anthracène avec un mélange d'acide iodhydrique et de phosphore rouge.

CARBURES TÉRÉBÉNIQUES ou TERPÈNES

Les carbures térébéniques se rencontrent dans la plupart des essences naturelles en mélange avec d'autres hydrocarbures, particulièrement le cymène. Ils répondent à la formule $C^{10}H^{16}$. Leur densité varie de 0,84 à 0,88. Leur point d'ébullition est situé entre 156 et 175°. La plupart agissent sur la lumière polarisée. La chaleur et certains réactifs, tels que l'acide sulfurique, le chlorure d'antimoine, le fluorure de bore les polymérisent. Plusieurs d'entre eux se combinent à l'eau pour former des hydrates et avec l'acide chlorhydrique pour former des chlorhydrates solides ou liquides.

TÉRÉBENTHÈNE. $C^{10}H^{16}$

Propriétés. — Liquide incolore, très réfringent, bouillant à 156°,5, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et l'alcool absolu. Sa densité = 0,864 à + 16°.

Chauffé à 250° en tubes scellés, il se transforme en deux isomères, l'*isotérébenthène* et le *métatérébenthène*.

A la température ordinaire, il absorbe peu à peu l'oxygène de

l'air et possède alors des propriétés oxydantes assez énergiques ; à la longue, il finit par se transformer en une masse résineuse solide.

L'acide azotique étendu le transforme peu à peu en acides acétique, propionique, oxalique, paratoluique, téréphtalique, etc.

Le chlore le transforme en un dichlorure $C^{10}H^{16}Cl^2$ peu stable qui, distillé avec de la poudre de zinc, donne du cymène $C^{10}H^{14}$.

Il s'unit directement à l'acide chlorhydrique pour former des chlorhydrates. L'acide sulfurique réagit sur lui avec dégagement de chaleur et formation d'un mélange de térébène, de cymène, de sesquitérébène et de ditérébène.

Préparation — Le térébenthène constitue la majeure partie de l'essence de térébenthine française d'où on peut l'extraire par de nombreuses distillations fractionnées en présence d'un peu de carbonate de potassium.

Fabrication de l'essence de térébenthine.

L'essence de térébenthine s'obtient par distillation de la *gemme* qui est un produit d'exsudation du pin maritime.

Pour recueillir la gemme, on pratique, sur la base de l'arbre, à l'aide d'une lame tranchante légèrement courbe, une incision que l'on rafraîchit tous les trois ou quatre jours. La taille commence au mois d'avril et se continue jusqu'à la fin de septembre ; elle doit avoir acquis dans ce laps de temps une hauteur d'environ $0^m,50$. L'année suivante, on continue l'entaille au-dessus de la première et ainsi de suite pendant cinq années consécutives jusqu'à une hauteur de $2^m,50$ à 3 mètres. On recommence alors la même opération sur les autres parties de l'arbre. Un arbre peut ainsi être gemmé pendant deux cents années consécutives.

Pour recueillir la gemme, deux procédés sont employés.

L'ancien procédé, qui est le plus simple, consiste à pratiquer dans le sol, à la base de l'arbre, une petite cavité dans laquelle la gemme vient se réunir. Ce procédé a l'inconvénient de donner une gemme mélangée de débris végétaux et moins riche en essence dont une partie s'est volatilisée sous l'influence du vent et de la chaleur solaire.

Le second procédé (procédé Hughes) donne une gemme plus

pure et plus riche. Il consiste à appliquer contre l'arbre, à l'aide d'une pointe en fer, un petit pot que l'on place chaque année au-dessous de l'entaille nouvelle et dans lequel la gemme vient se réunir.

Au mois d'octobre on récolte en outre sur les pins la gemme restée solide à la surface des entailles. Elle est en général livrée dans cet état au commerce sous le nom de *galipot* ou *barasse*.

La gemme, à son arrivée à l'usine, est transvasée dans deux grands bassins en bois de la contenance de cent barriques de 340 litres. De là on l'introduit dans deux chaudières en cuivre, dites chaudières préparatoires, de la contenance de six ou huit barriques et chauffées à feu nu. On la fait bouillir à petit feu pendant une journée; l'eau vient se réunir à la partie inférieure, tandis que les débris végétaux remontent à la surface. On les enlève à l'aide d'une écumoire et on les met égoutter sur des filtres en paille disposés au-dessus de la deuxième chaudière. Le lendemain matin la gemme épurée est introduite dans un récipient en cuivre d'une contenance fixe de 300 litres d'où, par un robinet, on l'envoie dans l'appareil de distillation. Cet appareil est en cuivre, chauffé à feu nu et muni d'un serpentin refroidi par de l'eau. L'essence distille et, au bout de quinze à vingt minutes, on fait arriver dans l'appareil, au moyen d'un robinet, environ 80 à 100 litres d'eau chaude dans le but de faciliter la distillation. Le produit distillé est reçu dans un récipient florentin, où l'essence plus légère remonte à la surface et va se rendre dans les fûts destinés à la recueillir.

Lorsque le liquide distillé ne renferme plus d'essence, on arrête l'arrivée de l'eau, on continue la distillation encore pendant quelques instants, puis, ouvrant un robinet de vidange, on fait couler le brai dans un bac en tôle. L'appareil est alors prêt pour une nouvelle opération que l'on recommence aussitôt. On peut ainsi effectuer huit à dix distillations par jour. Quant au brai, après l'avoir laissé refroidir quelque temps, on le coule dans des fûts en bois où il se solidifie ; il est de nuance jaune (colophane) ou brune (brai clair ou brai noir), suivant la pureté de la gemme dont il provient.

Le brai, au lieu d'être introduit directement dans les tonneaux, est quelquefois utilisé pour la fabrication de la *résine*. Dans ce cas,

au sortir de la chaudière, on le coule dans un bac s
lui ajoute, alors qu'il est encore liquide, une propo
15 p. 100 d'eau chaude ; on brasse énergiquement le
on le coule dans des moules en sable de forme cyli
La résine ainsi obtenue est de nuance jaune pâle e
sous le nom de *résine jaune* ou *résine de boutique*, p
tion des chandelles de résine.

HYDRATES DE TÉRÉBENTHÈNE

Monohydrates — $C^{10}H^{16}H^2O$. — L'un prend naiss
tion lente, à froid, d'un mélange d'alcool et d'acide s
le térébenthène ; il bout à 217-220°. L'autre se forme
lyse d'un mélange d'alcool, de térébenthène et d'
d'acide sulfurique, il bout à 210-214°.

Dihydrate ou terpine — $C^{10}H^{16}.2H^2O$. — Cristaux
dessous de 100°, solubles dans l'eau (0,5 p. 100 à +
à l'ébullition), solubles dans l'alcool (14,9 p. 100 à + 1
surtout à chaud, dans l'essence de térébenthine, les
huiles grasses, l'éther.

Par ébullition avec de l'eau pure ou acidulée, l
change en *terpinol* $(C^{10}H^{16})^2H^2O$.

L'acide chlorhydrique transforme la terpine, en pr
ou d'alcool, en dichlorhydrate fusible à 44°.

On l'obtient en abandonnant à lui-même, pendant de
mélange de 2 parties d'alcool méthylique, 5 parties
térébenthine et 1 partie d'acide nitrique ($d = 1,4$)
ensuite chaque jour de petites quantités d'alcool mét
cristaux qui se forment sont épurés par compression
sation dans l'alcool ou dans l'eau.

CHLORHYDRATES DE TÉRÉBENTHÈNE

Monochlorhydrate solide — $C^{10}H^{16}.HCl$. — Crista
camphrée (camphre artificiel), insolubles dans l'eau, s
l'alcool, l'éther, l'acide acétique, fusibles à 125°, bo
210° en se décomposant. On le prépare en faisant pas

rant de gaz chlorhydrique sec dans du térébenthène refroidi; on le débarrasse du monochlorhydrate liquide qui l'accompagne par expression et cristallisation dans l'alcool ou l'éther.

Monochlorhydrate liquide — $C^{10}H^{16}.HCl$. — Liquide huileux qui prend naissance, en même temps que le monochlorhydrate solide, par l'action du gaz chlorhydrique sur le térébenthène.

Dichlorhydrate — $C^{10}H^{16}.2HCl$. — Cristaux fusibles à 44°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther, sublimables. On l'obtient en abandonnant pendant un mois une couche mince de térébenthène au-dessus d'une solution aqueuse saturée d'acide chlorhydrique, ou en saturant par du gaz chlorhydrique une solution de térébenthène dans l'alcool, l'éther ou l'acide acétique.

ISOMÈRES DU TÉRÉBENTHÈNE

Isotérébenthènes (*citrène, hespéridène, carvène*). — Liquides d'odeur citronnée, bouillant à 175°. Ils s'unissent plus facilement que le térébenthène à l'acide chlorhydrique et donnent des dichlorhydrates.

Camphènes. — Ils sont solides. Ils agissent sur la lumière polarisée et ne s'unissent que difficilement à l'acide chlorhydrique pour former un monochlorhydrate solide. On les obtient par l'action des alcalis ou des sels alcalins sur les monochlorhydrates solides des térébenthènes.

Térébène. — Liquide dénué de pouvoir rotatoire, bouillant à 156°. Il s'unit à l'acide chlorhydrique pour former un monochlorhydrate solide. Il prend naissance par l'action de l'acide sulfurique sur le térébenthène.

Terpilène. — Liquide bouillant vers 166°, dénué de pouvoir rotatoire. Il s'unit directement avec l'acide chlorhydrique pour former un dichlorhydrate solide. On le prépare par l'action du sodium sur le dichlorhydrate de térébenthène.

POLYMÈRES TÉRÉBÉNIQUES

Sesquitérébenthènes — $C^{15}H^{24}$. — La plupart se rencontrent dans les essences naturelles (*cédrène*, *patchoulène*, *cubébène*, etc.). Leur point d'ébullition est situé vers 260°. Le sesquitérébène, obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur le térébenthène, bout à 280-300°.

Ditérébène ou colophène $C^{20}H^{32}$. — Il prend naissance dans l'action de l'acide sulfurique sur le térébenthène. Il bout à 318-320° et ne se combine que très difficilement à l'acide chlorhydrique.

Tétratérébenthène $C^{40}H^{64}$. — Masse amorphe, jaunâtre, translucide, presque insoluble dans l'alcool, soluble dans l'éther, la benzine, l'essence de térébenthine, facilement oxydable, bouillant au delà de 360° en se décomposant. Il se forme par l'action du protochlorure d'antimoine sur le térébenthène.

DITÉRÉBENTHYLE $C^{10}H^{15} - C^{10}H^{15}$

Liquide huileux, bouillant à 343-346°. $D_{18} = 0,9688$. Au contact de l'air, il s'oxyde et se transforme rapidement en une sorte de vernis poisseux. L'acide nitrique le transforme en dérivé nitré et l'acide sulfurique en un dérivé sulfonique dont les sels alcalins sont solubles dans l'eau et doués d'une très forte fluorescence verte.

Il constitue la majeure partie des huiles de résine d'où on peut l'extraire en traitant ces huiles à chaud par de la lessive de soude, puis les soumettent à plusieurs distillations fractionnées.

Fabrication des huiles de résine

Les huiles de résine sont obtenues par distillation du brai ou colophane.

Dans de grandes chaudières hémisphériques en fonte, chauffées au bois, on introduit 1,800 kilogrammes de brai. On recouvre la

chaudière d'un dôme en cuivre qu'on lute avec de l'argile et qu'on met en communication avec un serpentin, également en cuivre, disposé dans une cuve en bois remplie d'eau froide. Les produits distillés sont reçus dans un petit récipient en tôle muni, à sa partie supérieure, d'un tube qui permet de les envoyer dans les fûts destinés à les recueillir. Au commencement de la distillation il se dégage de l'eau tenant en dissolution des acides acétique, propionique, butyrique, puis on recueille environ 25 kilogrammes d'essence et 9 à 10 fûts d'huile, du poids de 160 kilogrammes; à la fin de l'opération, le fond de la chaudière doit être porté à la température du rouge sombre. Il reste alors un résidu solide et charbonneux qu'il faut enlever à coups de pic après chaque distillation.

Le rendement total en huile et essence est d'environ 80 à 85 p. 100 du poids de la colophane employée.

Les huiles de résine sont classées en trois catégories :

Les *huiles blondes* sont les plus abondantes, leur proportion s'élève à 1,100 où 1,200 kilogrammes par opération. Elles sont de couleur jaune brunâtre, assez fluides, incongelables. Leur densité varie de 970 à 980. Elles sont lubréfiantes, mais présentent le grave inconvénient de se résinifier assez rapidement au contact de l'air. Elles sont constituées par un mélange d'environ 80 p. 100 de ditérébenthyle $C^{20}H^{30}$, 10 p. 100 de ditérébenthylène $C^{20}H^{28}$ et 10 p. 100 de didécène $C^{20}H^{36}$.

On les utilise pour le graissage des machines et la confection de certaines encres d'imprimerie.

Les *huiles bleues* sont formées par les produits qui passent à la distillation immédiatement après l'huile blonde. Elles sont plus colorées et présentent une fluorescence bleue très prononcée.

Enfin, vers la fin, on recueille les *huiles vertes* qui sont de nuance encore plus foncée et douées d'une forte fluorescence verte. On les utilise pour le graissage des wagonnets de mines.

Quant aux *essences de résine*, dont la proportion est d'environ 1 à 2 p. 100 du poids de la colophane, elles possèdent une odeur très prononcée, sont de couleur brunâtre et se résinifient rapidement à la façon de l'essence de térébenthine. Leur densité est d'environ 0,950. Leur composition est très complexe. Elles ren-

ferment de petites quantités d'hydrures d'amyle C^5H^{12} et d'hexyle C^6H^{14}, de l'amylène C^5H^{10}, de l'hexylène C^6H^{12}, des hydrocarbures benziniques C^nH^{2n-6} (toluène, xylène, cumène, cymène), des carbures térébéniques $C^{10}H^{16}$, des tétrahydrures $C^nH^{2n-6}H^4$ (heptène, octène...) des héxahydrures $C^nH^{2n-6}H^6$ de toluène, de xylène, de cumène..., enfin de petites quantités d'aldéhydes et d'acides isobutyrique et valérique.

Les essences de résine sont utilisées pour la confection de peintures extérieures et surtout pour le nettoyage des pièces de machines.

ALCOOL CAMPHOLIQUE ou BORNÉOL. $C^{10}H^{18}O$

Cristaux d'odeur poivrée, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, fusibles à 198°, bouillant à 212°. Il est dextrogyre. Il fonctionne comme un alcool primaire. L'acide azotique le transforme en son aldéhyde qui est le camphre ordinaire.

$$C^{10}H^{18}O + O = C^{10}H^{16}O + H^2O$$

L'anhydride phosphorique ou le chlorure de zinc le transforment en camphène $C^{10}H^{16}$.

Il constitue le *camphre de Bornéo* qui est fourni par le *Dryabalanops camphora;* on le purifie par sublimation. On l'obtient plus généralement par hydrogénation, au moyen du sodium, du camphre ordinaire en solution dans l'alcool.

ALDÉHYDE CAMPHOLIQUE ou CAMPHRE ORDINAIRE $C^{10}H^{16}O$

Propriétés. — Masse cristalline, semi-transparente, d'odeur aromatique. Sa densité = 0,98. Il fond à 175°, bout à 204° et se sublime même à la température ordinaire. Il est très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, les hydrocarbures. Projeté à la surface de l'eau, exécute des mouvements gyratoires. Il est dextrogyre.

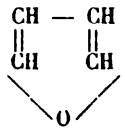
Par oxydation avec l'acide nitrique, il donne de l'acide camphorique $C^{10}H^{16}O^{4}$; par hydrogénation il se transforme en alcool campholique ou bornéol $C^{10}H^{18}O$.

Préparation. — Le camphre est extrait du *Laurus camphora*, arbre de la famille des Laurinées. Il nous vient surtout de Formose et du Japon. On le prépare sur place en faisant bouillir avec de l'eau, dans des chaudières, le bois réduit en copeaux. Sur les chaudières sont disposés des chapiteaux remplis de paille sur la laquelle le camphre, entraîné par la vapeur d'eau, vient se condenser. Le camphre brut, ainsi obtenu, est expédié en Europe. Pour le raffiner, on le sublime dans des matras de verre de $0^{m},25$ à $0^{m},30$ de diamètre chauffés au bain de sable après l'avoir mélangé d'un peu de chaux vive et de limaille de fer pour retenir les acides volatils et le soufre qu'il peut contenir. Dans l'Inde, on le sublime dans des vases en cuivre.

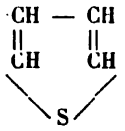
SÉRIES DU FURFURANE, DU THIOPHÈNE ET

Les premiers termes de ces séries, le furfurane, le pyrrol sont des composés cycliques et peuvent ê comme de la benzine dont deux groupes CH ont par de l'oxygène, du soufre ou le groupement AzH

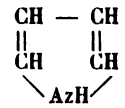
Furfurane



Thiophène



Pyrrol



Dans ces composés l'oxygène, le soufre, l'azote très grande stabilité et ne peuvent être enlevés s lécule du corps soit profondément modifiée, aussi réactifs exercent-ils toujours leur action sur les a gène.

Leurs homologues supérieurs, comme dans la sé résultent de la substitution de chaînes latérales à u atomes d'hydrogène du noyau et tous les dévelo riques applicables à la benzine, sont également ap nouveaux composés.

GROUPE DU FURFURANE

Le *furfurane* C^4H^4O est un liquide bouillant à 32°, insoluble dans l'eau. Il présente une grande résistance à l'action des agents chimiques, mais les acides aqueux le résinifient. On l'obtient par distillation de l'acide pyromucique avec de la chaux sodée.

Le *furfurol* ou *aldéhyde pyromucique* $C^4H^3O - CHO$ dérive du *méthylfurfurane* $C^4H^3O - CH^3$, c'est un liquide huileux bouillant à 166°. Les acides le colorent en rouge. Par oxydation il donne de l'acide pyromucique $C^4H^3O - CO.OH$, fusible à 129° et par hydrogénation de l'*alcool furfurolique* $C^4H^3O - CH^2.OH$.

On l'obtient en distillant un mélange de 6 parties de son, 5 parties d'acide sulfurique et 12 parties d'eau.

Le *diméthylfurfurane* $C^4H^2O = (CH^3)^2$, est un liquide bouillant à 94°, auquel correspond l'acide *dihydromucique* $C^4H^2O = (CO.OH)$.

GROUPE DU THIOPHÈNE

Le *thiophène* C^4H^4S est un liquide bouillant à 84° pouvant fournir, comme la benzine, de nombreux dérivés de substitution. Il donne avec l'isatine et l'acide sulfurique une belle coloration bleue et avec la phénanthrène-quinone et l'acide sulfurique une coloration verte.

Il existe en petite quantité dans les benzines brutes qui lui doivent la propriété qu'elles possèdent, de se colorer avec l'isatine et la phénanthrène-quinone en présence d'acide sulfurique.

Pour l'obtenir, on agite 250 litres de benzine avec 25 litres d'acide sulfurique à 66°; on soutire l'acide, on l'étend d'eau et on le sature par du carbonate de plomb; on filtre, on évapore et on soumet le sel de plomb ainsi obtenu à la distillation sèche avec le quart de son poids de chlorure d'ammonium.

On l'obtient plus facilement par l'action du sulfure de phosphore sur l'acide succinique.

Le *thiotolène* $C^4H^3S - CH^3$ bout à 111°; on l'extrait, comme

le thiophène, du toluène brut de houille. Par oxydation il donne de l'*acide thiophénique* $C^4H^3S - CO,OH$.

Le *thioxène* $C^4H^2S = (CH^3)^2$, bout à 136°. On l'extrait des xylènes de houille. Par oxydation il donne un mélange d'*acide thiotolènecarbonique* $C^4H^2S \left\langle \begin{matrix} CO.OH \\ CH^3 \end{matrix} \right.$ et d'*acide thiophène-dicarbonique* $C^4H^2S = (CO,OH)^2$.

GROUPE DU PYRROL

Le *pyrrol* est un liquide bouillant à 126°, peu soluble dans l'eau ; les acides dilués le dissolvent difficilement sans donner de sels, mais le transforment peu à peu en une matière colorante rouge, le rouge de pyrrol. On le rencontre dans l'huile animale de Dippel. On le prépare par distillation, à 180-200°, d'un mélange de mucate d'ammonium et de glycérine.

On connaît deux *méthylpyrrols* ou *homopyrrols* $C^4H^3(CH^3) - AzH$ et $C^4H^4 - Az(CH^3)$ que l'on rencontre dans l'huile animale de Dippel. La fusion avec la potasse caustique les transforme en *acides carbopyrroliques* $C^4H^3(CO,OH) - AzH$.

Le *diméthylpyrrol* $C^4H^2(CH^3)^2 - AzH$ se rencontre également dans l'huile animale de Dippel,

Enfin, au pyrrol se rattache encore :

l'*indol:* $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH \\ AzH \end{matrix} \right\rangle CH$

qui est le terme le plus simple de la série des composés dérivés de l'indigotine.

Indigotine $C^{16}H^{10}Az^2O^2$ et Indigo.

Propriétés. — L'indigotine se présente sous forme de cristaux bleu foncé à reflets mordorés, insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, les huiles grasses et essentielles, les alcalis, les acides, un peu solubles dans le chloroforme et l'aniline bouillante. Elle se sublime vers 290° en donnant des vapeurs violettes. Par les agents réduc-

teurs, elle fixe de l'hydrogène et se transforme en indigotine blanche.

$$C^{16}H^{10}Az^2O^2 + H^2 = C^{16}H^{12}Az^2O^2$$

L'indigotine blanche se présente sous forme d'une masse grisâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, les alcalis et les terres alcalines.

A l'air elle absorbe de l'oxygène et régénère l'indigotine bleue. C'est sur cette propriété qu'est basé son emploi en teinture.

Les oxydants transforment l'indigotine en :

Isatine : $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ AzH \end{matrix} \right\rangle CO$

qu'on obtient en chauffant 10 parties d'indigo en poudre délayé dans de l'eau avec 7 parties d'acide azotique jusqu'à disparition de la couleur bleue. On ajoute alors 40 parties d'eau et on fait bouillir; l'isatine se dépose. On la purifie en la dissolvant dans de la potasse, on neutralise partiellement par de l'acide chlorhydrique pour précipiter les matières résineuses, on filtre et, par addition d'un excès d'acide chlorhydrique, l'isatine se dépose sous forme d'une poudre rouge peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante et l'alcool. Les réducteurs la transforment :

en *dioxindol :* $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} COH \\ AzH \end{matrix} \right\rangle C.OH$

puis en *oxindol :* $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH \\ AzH \end{matrix} \right\rangle C.OH$

et finalement en *indol :* $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH \\ AzH \end{matrix} \right\rangle CH.$

L'acide sulfurique fumant dissout l'indigotine. Suivant la concentration de l'acide, on obtient, soit de l'acide sulfopurpurique $C^{16}H^9 (SO^3H) Az^2O^2$, soit de l'acide sulfoindigotique $C^{16}H^8 (SO^3H)^2 Az^2O^2$. Leurs sels de sodium sont solubles dans l'eau et insolubles dans les solutions de sulfate de sodium,

Le *carmin d'indigo*, employé dans la teinture de la laine, est

préparé en dissolvant de l'indigo en poudre dans de l'acide sulfurique fumant ; on étend la liqueur d'eau et on la sature par du carbonate de sodium. Le précipité, formé d'un mélange de sulfopurpurate et de sulfoindigotate de sodium, est recueilli sur un filtre et livré au commerce sous forme de pâte.

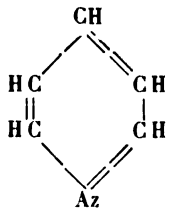
Fabrication de l'indigo. — L'indigotine se rencontre dans diverses plantes du genre *indigofera* sous forme d'un glucoside incolore l'*indican*, susceptible, sous diverses influences, de se dédoubler en une matière sucrée l'indiglucine et en indigotine.

Dans l'Inde, l'indigo est fabriqué avec les feuilles fraîches de l'indigofera. La plante, coupée le matin et liée en paquets, est chargée dans de grandes cuves en maçonnerie avec de l'eau et abandonnée à la fermentation pendant neuf à quatorze heures. Au bout de ce temps, le liquide qui a pris une teinte jaune, est soutiré dans un bassin inférieur où on le bat à l'aide de longs bambous. Par le repos, l'indigo se dépose, on décante l'eau surnageante et le dépôt est envoyé dans des chaudières où on le fait bouillir pour arrêter la fermentation qui altérerait la qualité du produit, puis on le filtre sur des toiles où on recueille la pâte d'indigo qu'on fait sécher, après l'avoir pressée dans des boîtes en bois percées de trous.

SÉRIES PYRIDIQUES ET QUINOLÉIQUES

BASES PYRIDIQUES

Elles dérivent de la *pyridine* C^5H^5Az qui en est le premier terme et qu'on peut considérer comme de la benzine dont un groupe CH a été remplacé par de l'azote.



Cette constitution de la pyridine repose sur la synthèse qui en a été faite par l'action de l'acétylène sur l'acide cyanhydrique :

$$2(CH \equiv CH) + CHAz = C^5H^5Az$$

comparable à la synthèse de la benzine au moyen de l'acétylène.

$$3(CH \equiv CH) = C^6H^6$$

Si l'on applique à la pyridine les mêmes développements théoriques qu'à la benzine, on observe qu'elle ne peut avoir d'isomères, mais qu'il n'en sera pas de même de ses homologues supérieurs qu'on doit considérer comme des pyridines à chaînes latérales.

La *picoline*, par exemple, $C^5H^4Az - CH^3$, pourra présenter trois isomères, suivant la position des groupes CH^3 par rapport à l'azote.

La *lutidine* C^7H^9Az, pourra exister sous neuf modifications différentes, dont six diméthylpyridines $C^5H^3Az = (CH^3)^2$ et trois éthylpyridines $C^5H^4Az - C^2H^5$, etc...

Propriétés. — Les bases pyridiques sont des bases fortement alcalines. Celles extraites de l'huile animale de Dippel sont un peu solubles dans l'eau et forment des chloroplatinates difficilement décomposables par l'eau bouillante, celles provenant de la distillation de certains alcaloïdes naturels sont insolubles dans l'eau et forment des chloroplatinates facilement décomposables par l'eau bouillante.

Le chlore et le brome donnent avec les pyridines des produits mono et bisubstitués. Elles se combinent aux iodures alcooliques pour former des iodures quaternaires.

Le sodium les polymérise. Ainsi la pyridine se transforme en dipyridine $C^{10}H^{10}Az^2$, en même temps qu'il se forme, par perte d'hydrogène, des pyridyles $C^{10}H^8Az^2$ et des bases hydrogénées à point d'ébullition plus élevé que la base primitive.

Sous l'influence des agents hydrogénants, elles fixent de l'hydrogène et se transforment en dihydrures et hexahydrures qui sont des bases très stables.

Par oxydation, les bases pyridiques à chaînes latérales donnent naissance à des acides carbopyridiques résultant de l'oxydation de leurs chaînes latérales. Tels sont les acides méthylcarbopyridique $C^5H^3Az \left\langle \begin{matrix} CH^3 \\ CO.OH \end{matrix} \right.$ et dicarbopyridique $C^5H^3Az \left\langle \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix} \right.$

Ces acides, par distillation avec de la chaux, se dédoublent en base pyridique et acide carbonique.

$$C^5H^3Az \left\langle \begin{matrix} CH^3 \\ CO.OH \end{matrix} \right. = C^5H^4Az - CH^3 + CO^2$$

$$C^5H^3Az \left\langle \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix} \right. = C^5H^5Az + 2CO^2.$$

Les bases pyridiques sont toutes toxiques et possèdent une action paralysante.

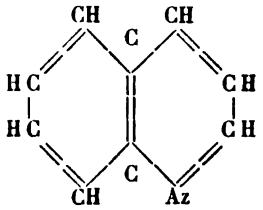
Modes de formation. — Les bases pyridiques se rencontrent dans le goudron de houille, dans les produits de la distillation de certains alcaloïdes, dans l'huile animale de Dippel résultant de la distillation des os. Elles prennent naissance, dans ce dernier cas, par l'action de l'ammoniaque et de la méthylamine sur l'acroléine, résultant de la destruction de la matière grasse des os.

Elles se forment par l'action de la chaleur sur un mélange d'une amide de la série grasse, de glycérine et d'un déshydratant tel que le chlorure de zinc ou l'anhydride phosphorique, ainsi que par oxydation des bases hydropyridiques naturelles, telles que la pipéridine, la nicotine et divers alcaloïdes oxygénés.

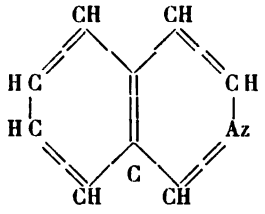
Préparation au moyen de l'huile de Dippel. — L'huile est agitée avec de l'acide sulfurique étendu de deux fois son volume d'eau; la liqueur acide est portée à l'ébullition pour chasser le pyrrol, puis filtrée, saturée par de la soude et distillée dans un courant de vapeur qui entraîne les bases. Le liquide distillé est saturé par de la potasse, on décante les bases et on les fait bouillir avec de l'acide nitrique concentré qui détruit l'aniline, on précipite par l'eau, on filtre et on sature de nouveau par de la potasse. Finalement les bases sont séchées sur de la potasse solide et soumises à des distillations fractionnées. En recueillant ce qui passe vers 115°, on obtient de la pyridine pure.

BASES QUINOLÉIQUES

Elles dérivent de la *quinoléine* C^9H^7Az, qui en est le premier terme et qu'on peut considérer comme de la naphtaline dont un groupe CH a été remplacé par de l'azote :



Cette constitution laisse prévoir l'existence d'une isoquinoléine répondant à la formule :



Quant aux homologues de la quinoléine, on doit les considérer comme des quinoléines à chaînes latérales résultant de la substitution, dans la quinoléine, des groupes CH^3, C^2H^5, etc... aux atomes d'hydrogène des groupes CH. Ces quinoléines substituées devront donc présenter de nombreux cas d'isoméries. .

Propriétés. — Les bases quinoléiques sont des bases énergiques formant avec les acides des sels cristallisables. Elles peuvent fixer de l'hydrogène en se transformant en corps tétrahydrogénés doués de propriétés basiques très énergiques.

La quinoléine, traitée par les agents oxydants, se transforme en acide dicarbopyridique $C^5H^3Az = (COOH)^2$; les quinoléines à chaînes latérales en acides quinoléine-carbonique. Tel est l'acide quinoléique-carbonique $C^9H^6Az — CO.OH$ qui dérive de la toluquinoléine $C^9H^6Az — CH^3$.

En dehors de la quinoléine, les bases quinoléiques ont été peu étudiées, mais elles paraissent être le noyau d'où dérivent la plupart des alcaloïdes naturels.

Modes de formation. — Les bases quinoléiques se rencontrent dans l'huile animale de Dippel et dans le goudron de houille.

La quinoléine a été obtenue par distillation de la quinine avec de la potasse. On la prépare synthétiquement en faisant passer des vapeurs d'allylaniline sur de l'oxyde de plomb chauffé au rouge,

$$C^6H^5.AzH(C^3H^5) + 2PbO = C^9H^7Az + 2Pb + 2H^2O$$

ou, plus simplement, par l'action de l'aniline sur la glycérine, en présence d'un grand excès d'acide sulfurique et de nitrobenzine.

$$2C^6H^5.AzH^2 + C^6H^5AzO^2 + 3C^3H^8O^3 = 3C^9H^7Az + 11H^2O$$

En remplaçant l'aniline par les anilines substituées, on obtient les quinoléines substituées.

ALCALOIDES NATURELS

Propriétés. — Les alcaloïdes naturels sont liquides ou solides, doués ordinairemnt d'une savour amère, ils sont vénéneux. Ce sont des bases puissantes, formant avec les acides des sels cristallisables solubles dans l'eau et l'alcool

Les alcaloïdes liquides sont volatils, les uns ne renferment que du carbone, de l'hydrogène et de l'azote, les autres du carbone, de l'hydrogène, de l'azote et de l'oxygène.

Les alcaloïdes solides sont incolores, cristallisables, non volatils à l'exception de la cinchonine et sont oxygénés.

Ils sont insolubles ou peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, le chloroforme, la benzine, les huiles lourdes de houille ou de schistes. Certains sont solubles dans l'éther et les huiles grasses.

Presque tous agissent sur la lumière polarisée qu'ils dévient à gauche, quelques-uns à droite.

La lumière, en présence de l'air, les altère en les oxydant.

Vers 110-130° ils se transforment en isomères, à une température plus élevée ils se décomposent en ammoniaque, méthylamines et bases quinoléiques et pyridiques. La même décomposition a lieu par distillation des alcaloïdes avec de la soude ou de la chaux sodée.

Le chlore et le brome donnent des produits de substitution doués de propriétés basiques, l'iode des produits d'addition cristallisables.

Les hydracides, tantôt en séparent une molécule d'eau, tantôt déterminent l'élimination d'un groupe CH^3, qui se trouve rem-

placé par de l'hydrogène, tantôt enfin dédoublent l'alcaloïde par un phénomène d'hydratation

Par oxydation, au moyen de l'acide nitrique étendu, de l'acide chromique, du permanganate de potassium, ils se transforment en alcalis plus simples ou en acides carbopyridiques et produits divers, résultant de l'oxydation des radicaux qui, dans l'alcaloïde primitif, constituaient les chaînes latérales de la molécule.

L'action qu'exerce sur eux les iodures alcooliques démontre qu'ils sont pour la plupart des bases tertiaires ; ils s'unissent en effet directement aux iodures alcoliques pour former des iodures quaternaires que l'oxyde d'argent transforme en hydrates quaternaires.

Extraction des alcaloïdes. — Les différents procédés de préparation des alcaloïdes sont tous basés sur les mêmes principes : leur facile solubilité dans l'alcool, le chloroforme, la benzine, quelquefois l'éther et la solubilité de leurs sels dans l'eau.

Alcaloïdes volatils. — La plante, réduite en poudre, est soumise à la distillation avec une lessive concentrée de potasse ou de soude. Le produit distillé est neutralisé par de l'acide sulfurique ou oxalique, puis évaporé à consistance sirupeuse. Le résidu est repris par de l'alcool qui dissout le sulfate ou l'oxalate d'alcaloïde et l'abandonne par évaporation. Pour isoler l'alcaloïde on décompose son sel par de la potasse concentrée, on agite le produit avec de l'éther, on décante l'éther on l'évapore et le résidu, desséché sur de la potasse caustique en morceaux, est rectifié dans un courant d'hydrogène ou mieux dans le vide.

Alcaloïdes fixes. — *a.* — La plante, réduite en poudre, est mise à macérer avec de l'eau acidulée. On filtre et la liqueur filtrée est additionnée de potasse puis agitée avec du chloroforme qui s'empare de l'alcaloïde. On soutire la solution chloroformique, on la filtre et on l'évapore ou encore on l'agite avec de l'eau acidulée d'acide sulfurique ou chlorhydrique. Le sel d'alcaloïde formé se dissout dans l'eau et cristallise par évaporation. Pour en extraire l'alcaloïde, on le décompose par de l'ammoniaque, l'alcaloïde se pré-

cipite, on le lave à l'eau, on le dissout dans l'alcool et on le fait cristalliser.

b. — La plante, réduite en poudre, est traitée par un lait de chaux ou une solution de carbonate de sodium, on exprime la masse, on la dessèche, puis, après pulvérisation, on l'épuise par du chloroforme, de la benzine ou quelquefois de l'éther qui s'emparent de l'alcaloïde.

Dans l'industrie, les dissolvants employés sont les huiles de pétrole ou mieux de schiste ou les benzines du commerce, mais comme certains alcaloïdes sont peu solubles dans ce dernier dissolvant, on l'additionne de 1/20 de phénol qui augmente beaucoup son pouvoir dissolvant.

Les matières à traiter, dans ce cas, sont additionnées de lait de chaux, la masse est passée au filtre-presse et le tourteau obtenu, après avoir été desséché, est broyé et trituré avec des huiles de schistes chauffées à 100°. Après deux ou trois traitements semblables, les huiles, tenant l'alcaloïde en dissolution, sont agitées avec de l'eau acidulée d'acide sulfurique ou chlorhydrique. Après repos suffisant, on soutire la solution aqueuse du sel d'alcaloïde, on la décolore par le noir animal et on l'évapore; le sel cristallise, quant à l'huile surnageante, elle rentre, sans aucun traitement, dans la fabrication.

Pour isoler l'alcaloïde de son sel, on précipite sa solution aqueuse par de l'ammoniaque, l'alcaloïde précipité est lavé à l'eau, puis dissous dans de l'alcool qui, par évaporation, l'abandonne à l'état cristallisé.

ALCALOIDES DU TABAC

NICOTINE — $C^{10}H^{14}Az^2$

Liquide oléagineux, incolore, brunissant rapidement à l'air, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther. Elle bout à 245°.

On la prépare en épuisant les feuilles de tabac par de l'eau bouillante. On évapore à consistance d'extrait et on reprend le résidu par de l'alcool à 65°. Il se forme deux couches ; la couche

supérieure qui contient la nicotine est évaporée et le résidu, additionné de lessive de potasse, est agité avec de l'éther qui, par évaporation, laisse la nicotine qu'on rectifie sous faible pression dans une atmosphère d'hydrogène.

ALCALOIDES DE L'OPIUM

L'opium est le suc épaissi qui s'écoule des incisions faites aux capsules du pavot (*papaver somniferum album*). Il se présente sous forme de pains brunâtres et renferme principalement de la morphine, de la codéine, de la narcotine, de la papavérine, de la narcéine, ainsi que des acides méconique, lactique et une forte proportion de matières extractives.

MORPHINE — $C^{17}H^{19}AzO^{3}$

Cristaux fusibles à 120°, très peu solubles dans l'eau, l'éther, le chloroforme, un peu solubles dans l'alcool, l'eau de chaux, mais non dans l'ammoniaque. L'acide chlorhydrique à 140° la transforme en *apomorphine* $C^{17}H^{17}AzO^{2}$.

Ses sels sont solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther et facilement cristallisables.

Pour la préparer, on épuise de l'opium haché par de l'eau froide, on évapore à consistance sirupeuse, on reprend la masse par de l'eau froide, on évapore de nouveau jusqu'à 10° B., puis on ajoute à la liqueur une solution de chlorure de calcium. Il se dépose du sulfate et du méconate de calcium mélangés de matières résineuses, on évapore, on sépare le nouveau précipité de méconate de calcium et on abandonne la liqueur au repos. Il se dépose un mélange de chlorhydrates de morphine et de codéine qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. Pour isoler la morphine, on dissout les deux sels dans de l'eau et on ajoute à la liqueur un excès d'ammoniaque qui précipite la morphine et laisse la codéine en dissolution.

CODÉINE — $C^{18}H^{21}AzO^3$

Cristaux fusibles à 150°, peu solubles dans l'eau et les alcalis, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Ses sels sont solubles dans l'eau et cristallisables. La codéine, qui est de la méthylmorphine $C^{17}H^{18}(OCH^3)AzO^2$, se forme par l'action de l'iodure de méthyle sur une solution de morphine dans la potasse.

On la prépare en faisant évaporer la solution ammoniacale qui a servi à la séparer de la morphine dans la préparation de cette dernière. On la purifie par des cristallisations dans l'éther.

NARCOTINE — $C^{22}H^{23}AzO^7$

Cristaux fusibles à 170°, insolubles dans l'eau froide, un peu solubles dans l'alcool, très solubles dans la potasse alcoolique. Ses sels se dissocient dans l'eau.

On l'obtient en traitant par de l'acide chlorhydrique le marc d'opium épuisé par l'eau froide et précipitant la liqueur par du carbonate de sodium. On la purifie par cristallisation dans l'alcool.

PAPAVÉRINE — $C^{20}H^{21}AzO^4$

Cristaux fusibles à 148°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant.

NARCÉINE — $C^{23}H^{29}AzO^9$

Cristaux fusibles à 145°, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

ALCALOIDES DU COCA

Les feuilles de coca (*Erythroxylon Coca*) renferment deux alcaloïdes : la cocaïne et l'hygrine. Cette dernière est peu connue.

COCAINE — $C^{17}H^{21}AzO^4$

Cristaux fusibles à 98°, peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool et surtout dans l'éther.

Pour l'obtenir on épuise les feuilles de coca par de l'eau. On ajoute à la liqueur du sous-acétate de plomb, on filtre, on précipite l'excès de plomb par du sulfate de sodium, on filtre de nouveau et on précipite la cocaïne par le carbonate de sodium. On la purifie par cristallisation de son chlorhydrate.

ALCALOIDES DES STRYCHNÉES

Les strychnos de la famille des Loganiacées renferment deux alcaloïdes : la strychnine et la brucine.

STRYCHNINE — $C^{21}H^{22}Az^2O^2$

Cristaux fusibles à 284°, de saveur très amère, presque insolubles dans l'eau et la plupart des dissolvants, l'alcool et le chloroforme sont ceux qui la dissolvent le mieux.

Ses sels sont facilement cristallisables.

On l'obtient en épuisant des noix vomiques réduites en poudre et mélangées de chaux, par de l'alcool bouillant qui dissout la strychnine et la brucine ; on évapore, on reprend le résidu par de l'alcool faible, la strychnine reste insoluble et est purifiée par cristallisation de son nitrate.

BRUCINE — $C^{23}H^{26}Az^2O^4$

Cristaux plus solubles dans l'eau et l'alcool que la strychnine, solubles dans le chloroforme, insolubles dans l'éther et le pétrole.

On l'extrait des eaux mères de cristallisation du nitrate de strychnine d'où on la précipite par l'ammoniaque.

ALCALOIDES DU CAFÉ ET DU THÉ

CAFÉINE OU THÉINE — $C^8H^{10}Az^4O^2$

Cristaux solubles dans l'eau et l'alcool, très peu solubles dans l'éther. Son chlorhydrate et son sulfate sont décomposés par l'eau.

On l'obtient en épuisant par du chloroforme, du thé préalablement lavé à l'eau bouillante. On évapore et le résidu, formé de caféine mêlée d'une matière huileuse, est repris par l'eau bouillante qui, par refroidissement, donne des cristaux de caféine.

ALCALOIDE DU CACAO

THÉOBROMINE — $C^7H^8Az^4O^2$

Cristaux sublimables sans fondre vers 280°. Ses sels sont décomposables par l'eau et l'alcool.

On la prépare en précipitant un extrait aqueux de cacao par l'acétate de plomb. On filtre, on précipite l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, on évapore et le résidu est repris par l'alcool bouillant qui, par refroidissement, abandonne la théobromine.

ALCALOIDE DE L'IPÉCACUANHA

ÉMÉTINE — $C^{22}H^{40}Az^2O^5$

Cristaux fusibles à 65° peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

On l'obtient en épuisant par de l'éther un mélange de racine d'ipécacuanha et de chaux. L'éther étant distillé, on reprend le résidu par de l'eau acidulée et on précipite l'émétine par de l'ammoniaque. On la purifie par cristallisation de son chlorhydrate.

ALCALOIDES DES QUINQUINAS

Les principaux alcaloïdes que l'on rencontre dans les écorces des quinquinas sont la quinine, la quinidine, la cinchonine et la cinchonidine.

Les proportions de ces alcaloïdes varient dans les différentes espèces d'écorces.

Le *quinquina jaune* (*cinchona calisaya*) renferme surtout de la quinine, de la quinidine et de la cinchonidine.

Le *quinquina rouge* (*cinchona succirubra*) contient de la quinine, de la cinchonine et de la cinchonidine.

Le *quinquina gris* contient surtout de la cinchonine.

QUININE — $C^{20}H^{24}Az^2O^2$

Cristaux fusibles à 177°, très peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool et l'éther.

Ses sels sont bien cristallisés et présentent, en solution étendue, une fluorescence bleue. On la prépare en épuisant à chaud, par des essences légères de pétrole, des écorces de quinquina concassés et mélangées avec de la chaux.

Par le refroidissement on obtient un mélange de quinine et de cinchonine. Pour les séparer on les transforme en sulfates basiques que l'on fait cristalliser ; le sulfate de quinine se dépose, tandis que le sulfate de cinchonine reste en dissolution.

QUINIDINE — $C^{20}H^{24}Az^2O^2$

Cristaux fusibles à 168° isomères de la quinine, très peu solubles dans l'eau et l'éther, plus solubles dans l'alcool.

On l'extrait des dernières eaux mères de cristallisation des sulfates de quinine et de cinchonine.

CINCHONINE — $C^{19}H^{22}Az^2O$

Cristaux fusibles à 260°, presque insolubles dans l'eau et dans l'éther, assez solubles dans l'alcool et le chloroforme.

On l'extrait des eaux mères de cristallisation du sulfate de quinine.

CINCHONIDINE — $C^{19}H^{22}Az^2O$

Cristaux fusibles à 210°, isomères de la cinchonine, très peu solubles dans l'alcool.

On l'extrait des quinquinas rouges.

ALCALOIDES DE LA BELLADONE

La belladone (*atropa belladona*) renferme trois alcaloïdes isomères : l'atropine, l'hyoscyamine et l'hyoscine.

ATROPINE — $C^{17}H^{23}AzO^3$

Cristaux fusibles à 113°, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et le chloroforme.

Pour l'obtenir, on épuise la racine ou mieux les feuilles de belladone par de l'alcool à 60° acidulé avec de l'acide tartrique. La liqueur obtenue est agitée avec de la chaux en poudre, on filtre et on ajoute du carbonate de potassium jusqu'à ce que le liquide ne présente plus qu'une légère réaction acide, on filtre de nouveau et on précipite l'atropine par du carbonate de potassium. On la purifie en la dissolvant dans l'alcool, faisant évaporer, puis ajoutant de l'eau qui, au bout de quelque temps, détermine la cristallisation de l'alcaloïde.

HYOSCYAMINE ET HYOSCINE — $C^{17}H^{23}AzO^3$

Ces deux alcaloïdes s'extraient des eaux mères de la préparation de l'atropine.

MATIÈRES ALBUMINOIDES

Propriétés. — Les matières albuminoïdes que l'on rencontre tout à la fois dans le règne animal et dans le règne végétal sont des corps solides, amorphes, inodores, non volatils ; elles ne fondent pas et sont facilement altérables par les réactifs les plus faibles. A l'état sec, elles se présentent sous forme de masses translucides ressemblant à la gomme arabique.

Elles sont, les unes solubles dans l'eau pure ou additionnée de certains sels ou acides, les autres insolubles. Les premières passent facilement à l'état insoluble, on dit alors qu'elles se coagulent. Leurs solutions dévient en général à gauche le plan de la lumière polarisée.

Elles sont insolubles dans l'alcool, l'éther, les hydrocarbures.

Une solution aqueuse de potasse les dissout vers 60° avec formation de sulfure de potassium.

Humectées d'eau sucrée et d'acide sulfurique concentré, elles se colorent en rouge, puis en violet.

En solution acétique, elles donnent, avec l'acide sulfurique, une liqueur violette.

L'acide chlorhydrique concentré les dissout à chaud et la liqueur, à l'air, se colore en bleu violet.

L'acide azotique les colore en jaune.

Le réactif de Millon (1 partie de mercure dissous dans 1 partie d'acide azotique froid, puis addition à la liqueur du double de son volume d'eau) les colore, surtout à chaud, en rouge.

Abandonnées à l'état humide au contact de l'air, elles entrent en fermentation sous l'influence de vibrions et bactéries apportés

par l'air et donnent de l'ammoniaque, des ammoniaques composées, du sulfure d'ammonium, des acides gras volatils, de la leucine, de la tyrosine et autres composés.

Sous l'influence de ferments solubles, tels que les sucs gastrique ou pancréatique, elles se transforment en peptones solubles.

Le brome, en présence de l'eau, les oxyde avec formation de bromoforme, d'acide bromacétique, d'acide oxalique, d'acide aspartique et de leucine.

Les agents oxydants, tels que l'acide chromique, le permanganate de potassium, les transforment en acides gras volatils, acide cyanhydrique, acide benzoïque, hydrure de benzoyle ; avec le permanganate de potassium il se forme peut-être en outre de l'urée.

L'eau, à 150 ou 200°, l'ébullition avec les alcalis ou les acides étendus, les dédouble, en les hydratant, en leucine et tyrosine et substances colloïdales indéterminées.

Chauffées avec une solution d'hydrate de baryte, elles se scindent en ammoniaque, acides oxalique, carbonique et acétique provenant de l'hydratation de certains groupements engagés dans la molécule de la substance albuminoïde et en un résidu fixe constitué par des composés amidés, qui, suivant l'action plus ou moins énergique de l'hydrate de baryte, sont un mélange de composés homologues de la formule $C^nH^{2n}Az^2O^4$ ou glucoprotéines, ou un mélange de glucoprotéines, de leucines $C^nH^{2n+1}AzO^2$ et de leucéines $C^nH^{2n-1}AzO^2$, ou un mélange de leucines et de leucéines. Enfin, il se forme en outre une petite quantité de tyrosine, de tyroleucine $C^7H^{11}AzO^2$ et d'acides plus riches en oxygène.

Les *glucoprotéines* sont incolores, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, leur saveur est sucrée.

Les *leucéines* sont des homologues de la leucine et sont facilement cristallisables.

Les *leucines* sont en général cristallisables et peuvent être envisagées comme des acides amidés de la série acrylique.

ALBUMINE

L'albumine se rencontre dans le blanc d'œuf, le sérum du sang, la lymphe, le chyle, le colostrum et presque tous les sucs végétaux.

ALBUMINE D'ŒUFS

Masse amorphe, jaunâtre, soluble dans l'eau. Chauffée elle se coagule à 73° et devient insoluble dans l'eau.

L'éther et l'alcool la précipitent de ses solutions aqueuses Les acides minéraux la modifient également, mais en formant avec elle une combinaison soluble d'où les alcalis la précipitent. Elle forme avec les bases alcalines des sels solubles, d'où les acides la précipitent sous sa modification insoluble ; avec les autres bases elle donne des sels insolubles, faciles à obtenir par double décomposition.

SÉRINE

La sérine ou albumine du sérum du sang possède les mêmes propriétés que l'albumine d'œufs et ne s'en distingue qu'en ce que sa solution n'est pas précipitée par agitation avec de l'éther. Elle est très employée dans la préparation des couleurs (couleurs à l'albumine) destinées à l'impression des tissus.

Pour la préparer, on tranche dans tous les sens, à l'aide d'un couteau à large lame, les gâteaux de sang coagulé obtenus en laissant le liquide, au sortir du corps de l'animal, séjourner pendant vingt-quatre heures, de 15° à 20°, dans des vases plats à grande surface.

Le sérum, qui s'écoule d'abord rougeâtre, est mis de côté et on ne recueille que celui qui coule limpide avec une teinte opaline. Pour en extraire l'albumine on le soumet à la dessiccation dans une étuve chauffée à 45°.

FIBRINE

La fibrine existe dans le sang sous forme soluble, mais se coagule et devient spontanément insoluble dès que le sang a été extrait de l'organisme vivant. Sa séparation est entravée par addition au sang de 5 à 6 p. 100 de sel marin. Elle se présente sous forme d'une masse blanche, élastique, devenant dure et cassante par la dessiccation. Elle est insoluble dans l'eau, les solutions salines la gonflent et la transforment en une sorte de gelée.

Pour l'obtenir, on bat vivement le sang fraîchement recueilli, la fibrine s'attache à l'agitateur, on l'en détache à la main et on la soumet à un lavage à grande eau qui lui enlève les globules rouges qui la colorent. On l'obtient ainsi incolore, on la sèche et on la conserve dans des bocaux renfermant de la glycérine. On l'emploie sous cette forme pour reconnaître la propriété dissolvante de la pepsine.

CASÉINE

La caséine se rencontre dans le lait des herbivores. L'acide acétique ou la pepsine (présure) la précipitent immédiatement. Chauffée à l'air, elle s'oxyde et sa solution se recouvre d'une pellicule insoluble.

La caséine précipitée insoluble s'unit aux acides et forme avec les alcalis des combinaisons solubles dans l'eau qui, par double décomposition, donnent des précipités avec les diverses solutions métalliques.

On la prépare en précipitant le lait par une solution concentrée de sulfate de magnésium. On lave le précipité avec de l'eau chargée de ce sel, on le redissout dans de l'eau, on filtre et on précipite la caséine par de l'acide acétique.

L'albuminate de soude, obtenu en traitant le blanc d'œuf par une solution de soude, présente tous les caractères et la même composition que la caséine soluble et, comme cette dernière, est précipitable par les acides.

GÉLATINE — $C^{76}H^{124}Az^{24}O^{29}$?

Masse amorphe, dure, cassante, translucide, insoluble dans l'alcool et l'éther; l'eau froide la gonfle et la dissout à chaud; par le refroidissement sa solution se prend en gelée. Elle est lévogyre, l'addition d'un acide ou d'une base diminue son pouvoir rotatoire.

Les tannins forment avec elle des combinaisons imputrescibles et insolubles. Divers sels et quelques acides la précipitent de ses solutions. Le sel marin, le chlorhydrate d'ammonium, l'acide acétique, ajoutés à sa solution tiède, lui font perdre sa propriété de se prendre en gelée par le refroidissement.

Les acides étendus et les alcalis la transforment à l'ébullition en glycocolle avec production d'un peu de leucine et d'acide glutamique. Abandonnée à l'air à l'état humide elle se putréfie rapidement. Par distillation sèche, elle donne de l'ammoniaque, de la méthylamine, de la butylamine, de l'huile animale de Dippel, du pyrrol, du dimétylpyrrol.

Fabrication. — La gélatine est le résultat d'une transformation de l'osséine par l'eau bouillante.

Les matières premières employées sont : la peau des animaux, les tendons, les cartilages, les intestins, les os.

Colle forte ou colle de peau. — On la prépare avec les déchets de peaux provenant des tanneries et des mégisseries. Ces déchets sont mis à bouillir avec de l'eau jusqu'à dissolution complète, on abandonne le liquide au repos pendant un certain temps pour le clarifier, puis on le coule dans des moules où il se prend en une masse molle qu'on découpe en plaques qu'on fait sécher à l'air sur des filets. Suivant la nature des matières premières employées, on obtient des colles fortes de qualité variable, au point de vue de la nuance et de la transparence.

Gélatines ou colles d'os. — Les matières premières employées

sont les os des animaux, qui, après avoir été concassés, sont mis d'abord à bouillir avec de l'eau pour en séparer la matière grasse qui remonte à la surface du bain. L'extraction de la gélatine s'effectue ensuite par deux méthodes différentes.

Procédé aux acides. — Les os sont abandonnés pendant huit à dix jours dans une solution faible d'acide chlorhydrique à 6° B. L'osséine reste à l'état insoluble, on la lave à l'eau de chaux claire, puis on la transforme en gélatine par ébullition avec de l'eau, comme dans la méthode précédente. Quant à l'eau acide, elle sert pour d'autres opérations jusqu'à sa complète saturation, puis est utilisée pour la fabrication du phosphore ou des engrais phosphatés.

Procédé à la vapeur. — Les os, débarrassés de leur matière grasse, sont renfermés dans un panier que l'on dispose à l'intérieur d'un autoclave, dans lequel on fait arriver de la vapeur à 120 ou 130°. L'osséine se transforme en gélatine, qui se dissout dans l'eau de condensation que l'on recueille par la partie inférieure de l'appareil et qu'on coule ensuite dans des moules. Les os, après l'opération, sont utilisés pour la fabrication du noir animal.

Colle à bouche. — C'est un mélange, parties égales, de colle forte et de sucre.

Colle forte liquide. — C'est une solution de colle forte dans son volume de vinaigre.

TABLE ALPHABÉTIQUE

A

Acénaphtène 710
Acénaphtylène 710
Acétamide 588
Acétanilide 746
Acétate d'aluminium. 584
— d'ammonium. 585
— d'amyle. 508
— d'aniline. 745
— d'argent. 585
— de baryum. 585
— de calcium. 585
— de chrome. 585
— de cuivre. 586
— d'éthyle. 502
— de fer. 586
— de méthyle. 479
— de plomb. 586
— de potassium. 587
— de sodium. 587
— de zinc. 587
Acétates. 584
Acétines. 517
Acétique (acide). 579
— (anhydride). 587
Acétone. 506
Acétones (di). 731
— (généralités). 426, 675
Acétonitrile. 588
— nitré. 588
Acétyle (chlorure). 588
— (hydrure d'). 503
Acétylène. 475
Acétyléniques (carbures). 397
Acétylure d'argent. 476
— cuivreux. 476
Acides. 567, 783
— (généralités). 428, 675
— diatomiques. 434, 613
— gras (fabrication). 599
— hexatomiques. 639
— monatomiques. 429, 567
— polyatomiques. 438
— tétratomiques. 639
— triatomiques. 638
Acier. 332
— (fabrication). 338
— Bessemer. 340
— de cémentation. 339
— au creuset. 343
— Martin. 342
— poule. 340
— puddlé. 338
Acroléine. 507
Affinité. 1
Albumine 828
— (d'œufs). 828
— (de sang). 828
Albuminoïdes (matières). 826
Alcalamides (généralités). 445
Alcali volatil (fabrication). 103
Alcaloïdes. 817
— (extraction des). 818
— de la belladone. 825
— du cacao. 823
— du café. 823
— du coca. 821
— fixes. 818
— de l'ipécacuanha. 823
— de l'opium. 820
— du quinquina. 824
— des strychnées. 822
— du tabac. 819
— du thé. 823
— volatils. 818
Alcool. 481
— (distillation). 491
— (fabrication). 482
— (rectification). 496
— anhydre. 498
— de betteraves. 485
— de fruits. 483
— de matières amylacées. 487
— de mélasses. 484
Alcools. 476, 766
— (diagnose des). 401
— (généralités). 397, 671
— diatomiques. 401, 510
— hexatomiques. 527
— monoatomiques. 398, 476
— polyatomiques. 404
— primaires. 398
— secondaires. 399

Alcools tertiaires. 400
— tétratomiques. 526
— triatomiques. 403, 512
Aldéhyde. 503
— tribromée. 505
— trichlorée. 504
Aldéhydes. 476, 766
— primaires (généralités). 423, 673
— secondaires (généralités). 426, 675
Alizarine. 735
— (bleu d'). 738
— (nitro). 738
— (orange d'). 738
— pour rouge. 736
— pour violet. 736
Alliages d'aluminium. 300
— d'argent. 235
— de bismuth. 151
— de cuivre. 279
— d'étain. 374
— fusibles. 365
— de nickel. 356
— d'or. 295
— de plomb. 365
— de zinc. 263
Allylène. 476
Allylique (alcool). 506
— (aldéhyde). 507
Alphénols. 769
Aluminate de sodium. 303
Aluminates. 303
Alumine. 302
Aluminium. 298
— (fabrication). 299
Alun ammoniacal. 307
— de chrome. 323
— de potasse. 305
— de soude. 307
Alunite. 305
Amides. 567
— (généralités). 438, 683
— carboniques. 626
Amidines (généralités). 445, 683
Amidon. 557
— (fabrication). 560
Amidotriphénylcarbinol (di). 773
Amidotriphénylméthanes. 759
Amidurées. 628
Amines. 476, 743
— (généralités). 410, 662
Amines-acides (généralités). 417
Aminurées. 627
Ammoniacaux (sels). 104
Ammoniaque. 97
— (fabrication). 100
Ammonium. 98
Ampère (loi d'). 5
Amygdaline. 767
Amylènes. 465
Amyliques (alcools). 507
— (glycols). 511
Anhydrides basiques (généralités). 156
— d'acides (généralités). 433
Anhydrosulfate de nitrosyle. 111
Anilides. 746
Aniline. 743
Anisique (acide). 787
— (alcool). 770
— (aldéhyde). 770
Anthracène. 701
— (dérivés chlorés et bromés). 704
— (hydrure d'). 798
— (série de l'). 651, 701
Anthrachrysone. 742
Anthracite. 83
Anthraflavique (acide). 739
— (acide iso). 739
Anthragallol. 740
Anthraquinone. 732
— (dérivés chlorés et bromés). 732
— (dérivés nitrés). 733
— (dérivés sulfoniques). 733
Anthraquinones (dioxy). 735
— (héxaoxy). 742
— (monoxy). 734
— (tétraoxy). 741
— (trioxy). 740
Anthrols. 723
Antifébrine. 747
Antimoine. 143
— cru. 143
— (oxyde). 146
— (peroxyde). 148
Antimoine (régule d'). 144
Antimoniate de potassium. 147
Antimonieux (acide). 146
— (anhydride). 146
Antimonique (acide méta). 147
— anhydride. 147
Apomorphine. 820
Arachique (acide). 598
Argent. 221
— (métallurgie). 222
— (coupellation). 233
— (distillation des amalgames d'). 225
— (raffinage). 225, 235
Argentan. 279, 356
Argenture des glaces. 239
Argiles. 307
Arséniate d'aniline. 745
Arséniates. 140
Arsenic. 135
— blanc. 138
Arsénieux (acide). 137
— (anhydride). 137
Arsenique (acide). 140
— (anhydride). 141
Arsenite de cuivre. 281
Arsenites. 137
Arsines (généralités). 421
Asparagine. 639
Aspartique (acide). 639
Atomes. 1
— (valence des). 6
Atomicité. 6
Atomique (théorie). 5
Atropine. 825
Aurine. 729
Avogrado (lois d'). 5
Azobenzine. 762
— (di). 761
Azoïques (composés). 762
— (di). 761
— (généralités). 666
— (di). 666, 669
— (matières colorantes). 763
Azotate d'ammonium. 106
— d'aniline. 745
— d'argent. 237
— de baryum. 252
— de bismuth (neutre). 152

Azotate de bismuth (s.). 152
— de cadmium. 270
— de calcium. 244
— de cobalt. 353
— de cuivre. 281
— d'éthyle. 500
— ferreux. 349
— ferrique. 349
— de lithium. 220
— de magnésium. 258
— manganeux. 330
— mercureux. 290
— mercurique. 290
— de méthyle. 478
— de nickel. 357
— de plomb. 369
— de potassinm. 168
— de sodium. 185
— de strontium. 255
— de toluidine. 755
— de zinc. 266
Azotates. 119
Azote. 96
Azoteux (acide et anhydride). 112
— (oxyde). 110
Azoteux-azotique (anhydride). 113
Azotique (acide). 113
— — (fabrication). 116
— — (purification). 118
— (anhydride). 119
— (oxyde). 111
Azotite d'ammonium. 106
— d'argent. 238
— d'éthyle. 501
— de potassium. 169
— de sodium. 186
Azotites. 112
Azoxybenzine. 763
Azurine. 729
Azurite. 282

B

Barasse. 800
Baryte caustique. 250
Baryum. 249
Bâtardes. 555
Bauxite. 302
Bénique (acide). 599
Benzine 684
— (dérivés bromés) 686
— (dérivés chlorés) 685
— (dérivés nitrés). 687
— (dérivés sulfoniques). 690
— (hexachlorure de) 797
— (hexahydrure de) 797
— (tétrahydrure de) 797
Benzinique (série). 650, 684
Benzoate d'ammonium 784
— d'amyle. 785
— de baryum. 784
— de calcium. 784
— d'éthyle. 785
— ferrique. 784
— de méthyle. 785
— de potassium. 785
— de sodium. 785
Benzoates. 784
Benzoïque (acide). 783
— (aldéhyde). 767
Benzoïques (acides oxy.). 785
Benzoïques (éthers). 785
Benzoïques-phénoliques (acides). 785
Benzols. 714
Benzoyle (bromure de) 768
— (chlorure de). 768
— (hydrure de). 767
— (imide de sulfonate de). 768
Benzoylglycocolle. 631
Benzylaniline. 752
Benzyle (bromure de). 693
— (chlorure de). 693
Benzylène (bromure de). 693
Benzylène (chlorure de) 693
Benzylique (alcool). 766
Benzyliques (alphénols). 769
Benzylphénylamine. 752
— (di). 753
Beurre d'antimoine. 145
— artificiel. 525
— de coco. 524
— de palme. 525
— de vache. 525
Beurres. 524
Bismuth. 149
Bismutheux (hydrate). 151
Bismuthique (acide). 152
— (anhydride). 152
Blanc d'argent. 372
— de fard. 153
— fixe. 254
Blende. 260
Bleus d'alizarine. 738
— d'aniline. 778
— de diphénylamine 779
— de Prusse. 577
— de Turnbull. 578
Borate d'ammonium. 106
— de sodium. 186
Borates métalliques. 79
Borax. 186
Bordeaux. 766
Bore. 77
Borique (acide). 78
Boriques (acide poly-). 79
Bornéol. 805
Brai. 713
— clair. 800
— noir. 800
Briques. 309
Briquettes. 90
Bromal. 505
Brome. 29
Bromhydrique (acide). 31
Bromoforme. 453
Bromure d'antimoine. 145
— d'argent. 236
— d'arsenic. 137
— de benzoyle. 767
— de cadmium. 268
— de calcium. 240
— de carbone (tétra) 452
— — (hexa) 686
— d'éthyle. 456
— d'éthylène (bi). 465
— mercureux. 287
— mercurique. 287
— de méthyle. 453
Bromure de phosphore (oxy). 132
Bromure de phosphore (penta). 127
Bromure de phosphore (tri). 127
Bromure de phosphoryle. 132
Bromure de potassium 165
Bromure de sodium. 181

Bromures métalliques. 155
Bronze. 279
— d'aluminium. 300
— phosphoré. 279
— de silicium. 279
Brucine. 822
Brun de phénylène. 765
Butanes. 457
Butylènes. 465
Butyliques (alcools). 507
— (glycols). 511
Butyrate d'amyle. 508
Butyrates. 590
Butyrines. 517
Butyriques (acides). 590

C

Cadmium. 267
— (métallurgie). 268
Caféine. 823
Calamine. 260
Calcium. 238
Calomel. 286
Caméléon minéral. 329
Camphènes. 802
Campholique (alcool). 805
— (aldéhyde). 805
Camphre de Bornéo. 805
— ordinaire. 805
Caprique (acide). 595
Caproïque (acide). 593
Caprylique (acide). 594
Carbamates. 626
Carbamide. 626
Carbamique (acide). 626
Carbamiques (éthers). 626
Carbimide. 628
Carbonate d'ammonium. 107
Carbonate de baryum. 252
— de cadmium. 270
— de calcium. 245
— de cobalt. 353
— de cuivre. 282
— de lithium. 220
— de magnésium. 258
— de manganèse. 330
— de nickel. 358
— de plomb. 369
— de potassium (bi). 173
Carb. de pot. (neutre). 170
— — (sulfo). 622
— de sodium (bi). 203
— — (neutre). 188
— de strontium. 255
— de zinc. 266
Carbonates. 613
Carbone. 80
Carbone (combinaison du). 387
Carbonique (acide). 613
— (anhydride). 613
Carboniques (amides). 626
Carbylamines. 448
Carmin d'indigo. 810
Carnallite. 164
Carvacrol. 721
Carvène. 802
Carvol. 721
Caséine. 829
Cassitérite. 376
Catéchines. 790
Cedrène. 803
Celluloïd. 566
Cellulose. 564
Celluloses nitriques. 564
Cendres bleues. 282
Céramiques (produits). 308
Cérotate de céryle. 509
Cérotique (acide). 599
Céruléine. 783
Céruse. 369
Cérylique (alcool). 509
Cétylique (alcool). 508
Chambres de plomb. 66
Chamoisage. 795
Charbons agglomérés. 90
— artificiels. 83
— de bois. 83
— de cornue. 90
— cristallisés. 80
— fossiles. 82
— métalliques. 89
— naturels. 80
— de Paris. 90
— platinés. 87
— roux. 87
— de tourbe. 87
Chaux. 240
— hydraulique. 242
— grasse. 242
Chimie organique. 387
Chloral. 504
Chloranile. 731
Chlorate d'ammonium. 108
— d'aniline. 746
— de baryum, 253
— de calcium. 244
— de potassium. 173
— de sodium. 203
Chlorates. 48
Chlorazoteux (acide). 111
Chlorazotique (acide hypo). 111
Chlore. 18
— (fabrication). 20
Chloreux (acide). 47
Chlorhydrines. 515
Chlorhydrate d'aniline. 746
— de toluidine. 755
Chlorhydrique (acide). 27
— — (fabrication). 206
Chlorique (acide). 48
— (acide per). 48
Chlorocarbonique (acide). 621
Chloroforme. 451
Chlorure d'aluminium. 301
— — et de sodium. 301
Chlorure d'ammonium. 104
— d'antimoine. 145
— d'argent. 236
— d'arsenic. 136
— d'azote. 109
— de baryum. 250
— de benzoyle. 767
— de bismuth. 151
— de cadmium. 268
— de calcium. 239
— de carbone (hexa). 686
— — (oxy). 621
— — (sesqui). 456
— — (tétra). 452
— de chaux. 25
— — liquide. 26
— de chrome. 317
— de cobalt. 351
— de cuivre. 279
— de diazobenzine. 762
— d'étain. 375
— d'éthyle. 456
— d'éthylène (bi). 465
— de fer. 345
— de lithium. 219
— de magnésium. 257
— — (oxy). 257

Chlorure de manganèse. 326
— de mercure. 28
— de méthyle. 449
— de méthylène. 451
— de nickel. 356
— de nitrosyle. 111
— d'or. 295
— de palladium. 382
— de phosphore. 126
— — (oxy). 132
— de phosphoryle. 132
— de platine. 381
— de plomb. 365
— — (oxy). 366
— de potassium. 163
— de silicium. 92
— de sodium. 178
— de soufre. 55
— stanneux. 375
— de strontium. 254
— de zinc. 263
— — (oxy). 263
Chlorures. 154
Cholestérique (alcool). 773
Chromate d'ammonium 320
— de baryum. 320
— de plomb. 320
— de potassium (neutre). 321
— de potassium (bi). 322
— de zinc. 322
Chromates. 320
Chrome. 316
Chromique (anhydride) 319
Chryolithe. 202
Chrysène. 711
Chrysoïdine. 764
Chrysoïne. 765
Chrysoquinone. 743
— (dioxy). 743
Ciments. 243
Cinabre. 290
Cinchonidine. 825
Cinchonine. 824
Cinnamène. 696
Cinnamique (alcool). 773
Cinnylique (alcool). 773
Cire d'abeilles. 510
— de Chine. 509
Citrates. 646
Citrène. 802
Citrique (acide). 645
Classification. 10
Cobalt. 350
Cobaltine. 350
Cacaïne. 822
Codéine. 821
Coke. 88
Colcothar. 347
Colle à bouche. 831
— forte. 830
— — liquide. 831
— d'os. 830
— de peau. 830
Collodion. 566
Colophane. 800
Colophène. 803
Combinaisons des métaux. 154
Composés organo-métalliques. 422
Coniférine. 771
Coniférylique (alcool). 772
Coprolithes. 246
Coralline jaune. 730
— rouge. 730
Corindon. 302
Corps composés. 1
— gras naturels. 518
— simples. 1
Corroyage. 793
Coton-poudre. 565
Coupellation. 233
Couperose verte. 349
Crème de tartre. 644
Créosol. 720
Créosote. 720
Crésols. 719
Crésylamine. 754
Crésyldiphénylméthane 701
— (di). 701
Crésylols. 719
Crésylphénylamine. 753
Cristal. 217
Cristaux des chambres. 111
— de soude. 195
Crocéine. 766
Crotonylène. 476
— (iso). 476
Cryolithe. 202
Cubébène. 803
Cuirs étirés. 794
— forts. 790
Cuirs en huile. 794
— lissés. 794
— à œuvre. 793
— de Russie. 795
Cuivre. 270
— (affinage). 279
— (métallurgie). 271
Cumènes. 698
— (hexahydrure de). 797
— (pseudo). 699
Cumidine. 757
— (pseudo). 699
Cuminique (alcool). 773
Cyanates. 628
Cyanhydrique (acide). 569
— — (dérivés métalliques). 570
Cyanique (acide). 571
Cyanogène. 635
Cyanure d'argent. 571
— de mercure. 571
— de méthyle. 588
— d'or. 571
— de potassium. 572
Cyanures. 570
Cyanurique (acide). 628
Cymènes. 699

D

Dextrine. 562
— (sirop de). 563
Diacétones aromatiques. 731
Diamant. 80
Diamidotriphénylcarbinol. 773
Diamidotriphénylméthane. 759
Diazobenzine. 761
Diazoïques (composés) 761
Dibenzylphénylamine. 753
Dicrésyle. 700
Dicrésylphénylméthane 701
Diéthylamine. 503
Diéthylaniline. 750
Diéthylphénylamine. 750
Dihydromucique (acide). 808
Diméthylamine. 480

Diméthylaniline. 748
Diméthylbenzines. 696
Diméthylcarbinol. 505
Diméthylfurfurane. 808
Diméthylphénylamine. 748
Diméthylpyrrol. 809
Dioxyanthraquinones. 735
Diphénylamine. 750
Diphényle. 700
Diphénylméthane. 700
Disaccharides. 533
Ditérébène. 803
Ditérébenthyle. 803
Ditolyles. 700
Dolomie. 256
Dulcite. 528
Dulong et Petit (loi de) 6
Dynamite. 516

E

Eau. 40
— distillée. 44
— oxygénée. 45
Eaux calcaires. 44
— naturelles. 42
— potables. 42
— — (épuration des). 43
— séléniteuses. 44
Eaux-de-vie. 483
Ecarlate. 782
— de Biebrich. 766
Elaïdique (acide). 598
Electrum. 295
Emeri. 302
Emétine. 823
Emétique. 643
Emulsine. 767
Encre. 789
— de sympathie. 351
Eosines. 781
Equivalents. 3
Erucique (acide). 509
Erythrine. 526
Erythrite. 526
Erythosine. 782
Erythroxyanthraquinone. 734
Esprit de bois. 477
Essence d'amandes amères. 767
Essences de cumin. 721
— de mirbane. 689
— d'origan. 721
— de pétrole. 461
— de résine. 804
— de térébenthine. 799
— de Wintergreen. 787
Etain. 372
— (métallurgie de l'). 373
— (raffinage de l'). 374
Ethalique (alcool). 508
Éthane. 455
— (dérivés chlorés, bromés, iodés). 456
Ether nitreux. 501
— nitrique. 500
— ordinaire. 498
— de pétrole. 461
Ethers (généralités). 404
Ethionique acide.
Ethiops minéral. 290
Ethylamines. 503
Ethylaniline. 749
— (di). 750
Ethylbenzine. 695
Ethyldiphénylamine. 752
Ethyle (hydrure). 455
Ethylene. 464
— (dérivés, chlorés, bromés). 465
Ethylénique (glycol). 510
Ethyléniques (carbures). 395, 464
Ethylines. 514
Ethylique (alcool). 481
— (aldéhyde). 503
Ethyliques (éthers). 498
Ethylnaphtaline. 710
Ethylphénylamine. 749
— (di). 750
Ethylsulfurique (acide) 501
Eucalyne. 532

F

Faïence anglaise. 312
— émaillée. 311
Fécule (fabrication de la). 558
Fécule verte. 560
— (sirop de). 563
Fer. 331
— (métallurgie). 332, 343
— blanc. 344
— chromé. 316
— fondu. 344
— galvanisé. 344
— puddlé. 344
— soudé. 344
Fermentation acétique 579
— butyrique. 590
— lactique. 635
Ferricyanure ferreux. 578
— de potassium. 578
Ferrique (acide). 347
Ferrocyanure ferrique 577
— de potassium. 573
Ferro-manganèse. 337
Fibrine. 829
Fibrolithoïd. 566
Figuline. 308
Filtre Chamberland. 43
Flavopurpurine. 741
Fluor. 16
Fluoranthrène. 706
Fluoranthrène-quinone 743
Fluorène. 705
— (série du). 651, 705
Fluorescéine. 781
Fluorhydrique (acide). 16
Fluorure d'ammonium 104
— de calcium. 239
— de potassium. 163
— de silicium. 93
— de sodium. 178
Fluosilicique (acide). 93
Foie de soufre. 168, 185
Fonte. 332
— (fabrication de la) 332
— (moulage de la). 337
Fontes blanches. 336
— manganésifères. 337
— noires. 336
— truitées. 336
Formiamide. 569
Formiate d'ammonium 568
— d'argent. 568
— de baryum. 568
— d'éthyle. 501
— de méthyle. 479
— de plomb. 568
Formiates. 568
Formines. 516
Formique (acide). 567

Formonitrile. 569
Formules chimiques. 7
Fours à coke. 88
— Gerstonhoefer. 65
— Malétra. 63
— à pyrites. 63
Fuchsine. 777
— acide. 778
Fulmicoton. 565
Fulminate d'argent. 588
— de mercure. 589
Fulminates. 588
Fulminique (acide). 588
Furfurane. 808
— (série du). 807
— (diméthyl). 808
— (méthyl). 808
Furfurol. 808
Furfurolique (alcool). 808

G

Galactose. 532
Galène. 359
Galipot. 800
Galléine. 782
Gallique (acide). 788
Gallotannique (acide). 789
Gayacol. 720-724
Gaz de bog-head. 474
— d'éclairage. 466
— de houille. 466
— d'huile. 473
— portatif. 475
Gazogènes. 617
Gélatine. 830
Gemme. 799
— (sel). 180
Glaces coulées. 218
Glucoprotéines. 827
Glucose. 529
— granulé. 531
— en masse. 531
— (sirop de), 531
Glucoses. 528
Glucosides. 532
Glycérine. 512
— (anhydrides de la) 513
— (éthers de la). 514
Glycérique (acide). 638
Glycérols (généralités). 403
Glycérosulfuriques (acides). 516
Glycocolle. 631
Glycol. 510
— (anhydrides du). 511
— (éthers du). 511
Glycolique (acide). 630
Glycoliques (amines). 631
Glycols (généralités). 401
Glyoxylique (acide). 631
Gobeleterie. 217
Gomme adragante. 564
— arabique. 564
Gommeline. 563
Gommes. 564
Goudron de bougies. 602
— de houille (distillation du). 712
Graisses. 525
Graphite. 81
Graphites. 83
Grès cérames. 313
Gypse. 248

H

Hauts fourneaux. 332
Hélianthine. 764
Heptène. 797
Heptyliques (acides). 594
— (alcools). 508
Hespéridène. 802
Hexadécylique (alcool) 508
Hexène. 797
Hexyliques (alcools). 508
Hippurique (acide). 631
Homopyrocatéchine. 727
Homopyrrols. 809
Hongroyage. 795
Houille. 82
Huiles. 519
— d'arachide. 521
— de cameline. 522
— de chenevis. 522
— de coco. 524
— de colza. 522
— de coton. 521
— de Dippel. 809, 814
— d'extraction. 523
— de graines. 520
— de lin. 522
Huiles d'œillette. 521
— d'olive. 519
— de palme. 525
— de pétrole. 461
— de poisson. 523
— de résine. 803
— de schiste. 463
— de sésame. 521
Huiles siccatives. 519
Hydrate ferreux. 346
— ferrique. 347
— manganeux. 325
— manganique. 326
— nickéleux. 357
— nickélique. 357
— de plomb. 367
— de potassium. 166
— de sodium. 182
— stanneux. 376
Hydrazines (généralités). 418, 665
Hydrazobenzine. 763
Hydrazoïques (composés). 667
Hydrocarbures (généralités). 394, 650
— (série aromatique). 684
— (série grasse). 449
— acétyléniques 397, 475
— diatomiques 395, 464
— éthyléniques 395, 464
— forméniques 394, 449
— saturés. 394, 449
— tétratomiques 397, 475
Hydrogène. 13
— antimonié. 144
— arsenié. 136
— phosphoré. 125
— silicié. 92
— sulfuré. 54
Hydroquinone. 725
— verte. 725
Hydrosulfite de sodium 56
Hydrosulfites. 56
Hydrosulfureux (acide) 56
Hydrotoluquinone. 727
Hydrure de benzoyle. 767
Hyoscine. 825
Hyoscyamine. 825
Hypoazoteux (acide). 111
— (anhydride). 110

Hypoazotique (acide). 113
Hypochloreux (acide). 47
Hypochlorites. 47
Hypophosphates. 130
Hypophosphites. 128
Hypophosphoreux (acide). 128
Hypophosphorique (acide). 130
Hyposulfite de calcium 245
— de sodium. 211
Hyposulfites. 76
Hyposulfureux (acide) 75

I

Imides. 442
Indican. 811
Indigo. 809
Indigotine. 809
Indol. 810
Inosite. 797
Inuline. 563
Iode. 32
Iodhydrique (acide). 34
Iodoforme. 454
Iodure d'antimoine. 145
— d'argent. 236
— d'arsenic. 137
— d'azote. 110
— de cadmium. 269
— de calcium. 024
— de carbone (tétra) 455
— d'éthyle. 456
— de mercure. 288
— de méthyle. 454
— de phosphore. 127
— de potassium. 165
— de sodium. 181
Iodures métalliques. 155
Iridium. 382
Isatine. 810
Isopurpurine. 741

J

Jais. 82
Jaune de Cassel. 366
— de chrome. 320
Jaune de Cologne. 321
— franc. 764
— Français. 722
— de Graesler. 764
— jonquille. 321
— de Martius. 722
— minéral. 366
— de naphtol. 722
— d'or. 722
— solide. 723
— Victoria. 720
— de zinc. 323

K

Kaolin. 308
Kermès. 148

L

Lactate de calcium. 636
— ferreux. 637
— ferrique. 637
— de zinc. 637
Lactates. 636
Lactique (acide), 635
Lactose. 556
Laiton. 279
Laque minérale. 377
Leucaniline. 761
— (para). 760
— (pseudo). 760
Leucéines. 827
Leucines. 827
Lévulose. 531
Lignite. 82
Linoléique (acide). 596
Litharge. 366
Lithine. 219
Lithium. 219
Lois d'Avogrado et d'Ampère. 5
— de Berthelot. 2
— de Dalton. 2
— de Gay-Lussac. 2
— de Proust. 2
— de Richter. 2
Lumps. 555
Lutécienne. 782
Lutidine. 813

M

Magnésie. 258
Magnésium. 256
Maillechort. 279, 356
Malachite. 282
Malique (acide). 638
Maltose. 557
Manganate de baryum 327
— potassium. 328
— — (per). 329
— sodium. 328
— — (per). 329
— (per) de potassium. 329
— — de sodium 329
Manganates. 327
— (per). 328
Manganèse. 324
Manganique (acide et anhydride). 327
— (acide et anhydride) (per). 328
Mannitane. 528
Mannite. 527
— (éthers de la). 527
Marais salants. 178
Margarine. 525
Margarique (acide). 597
Marnes. 308
Massicot. 366
Mégissage. 795
Melasses. 556
— (extraction du sucre des). 551
Mélézitoze. 556
Mélissique (alcool). 509
Mercure. 283
— (métallurgie). 283
Mésidine. 698
Mésitylène. 698
Métalloïdes. 10, 13
— diatomiques. 35
— monatomiques. 13
— pentatomiques. 96
— tétratomiques. 80
— triatomiques. 77, 96
Métaux. 11, 154
— (généralités). 154
— diatomiques. 238
— hexatomiques. 382
— monatomiques. 161

Métaux tétratomiques. 298
— triatomiques. 291
Méthane. 449
— (dérivés bromés) 453
— — chlorés) 449
— — iodés). 454
Méthylal. 481
Méthylamines. 480
Méthylaniline. 747
— (di). 748
Méthylanthracène. 701
Méthylbenzine. 690
Méthylbenzines (di). 696
Méthylbenzylphénylamine. 752
Méthyldiphénylamine. 751
Méthyle (bromure de). 453
— (chlorure de). 449
— (hydrure de). 449
— (iodure de). 454
Méthylène (chlorure de) 451
Méthyléthyléthylique (alcool iso). 507
Méthyléthylphénylamine. 750
Méthylglycocolle. 631
Méthylique (alcool). 476
— (aldéhyde). 481
Méthyliques (éthers). 478
Méthylnaphtaline. 709
Méthylparaoxybenzoïque (acide). 787
— (alcool). 770
Méthylphénylamine. 747
— (di). 748
— (tri). 749
Méthylpropylbenzine. 699
Méthylprotocatéchique (acide). 788
— (alcool). 771
— (aldéhyde). 771
Méthylpyrocatéchine 724
Méthylpyrogallol. 728
Méthylpyrrols. 809
Mine orange. 368
Minium. 367
Molécules. 1
Molybdate d'ammonium. 384
— de potassium. 384
Molybdates. 384
Molybdène. 383
Molybdénite. 385
Molybdique (acide). 384
— (anhydride). 383
Monamidotriphénylméthane. 759
Morphine. 820
Mortiers. 242
Mousse de platine. 380
Mucique (acide). 647
Mycose. 557
Myricique (alcool). 509
Myristique (acide). 595

N

Naphtaline. 706
— (dérivés nitrés). 707
— (dérivés sulfonés). 709
— (hydrures de). 798
— (série de la). 706
— — (généralités). 652
Naphtazrine. 732
Naphtols. 721
— (dérivés nitrés). 722
Naphtoquinone. 732
— (dioxy). 732
Naphtylamines. 758
Naphtylols. 721
Naphtylphénylamine. 753
Naphtylsulfoniques (acides). 709
Narcéine. 821
Narcotine. 821
Nickel. 354
— (métallurgie). 354
Nicotine. 819
Nitrate de bismuth (sous) 152
Nitrates (Voy. *Azotates*).
Nitre. 168
Nitrification. 115
Nitriles (généralités). 446, 683
Nitrines. 515
Nitrique (acide). 113
Nitroalizarine. 738
Nitrobenzines. 687
Nitrocelluloses 565
Nitroglycérine. 515
Nitronaphtalines. 707
Nitronaphtols. 722
Nitrophénol (tri). 717
Nitrotoluènes. 694
Nitrosamines (généralités). 419
Nitrosyle. 111
Nitroxylènes. 697
Nodules. 246
Noir animal. 91
— d'antimoine. 144
— de fumée. 90
— d'ivoire. 91
— de lampe. 90
— de platine. 381
Nomenclature. 8
Notation chimique. 7

O

Ocres. 308, 347
Octène. 780
Œnanthylique (acide). 594
Oléfines. 395
Oléines. 518
Oléique (acide). 597
— — (fabrication). 603
Or. 291
— (affinage). 293
— (métallurgie). 292
— en écailles. 295
— jaune. 295
— mussif. 379
— vert. 295
Orange d'alizarine. 738
Orangés. 764, 765
Orcéine. 726
Orcine. 726
Organo-métalliques (composés). 422
Orpiment. 142
Osmique (acide). 386
Osmium. 386
Osmogène. 551
Outremer. 316
Oxalate d'ammonium. 633
— d'aniline. 746
— d'antimoine. 633
— de calcium. 633
— de méthyle. 479
— de potassium. 634
Oxalates. 633
Oxaldines. 50

Oxalique (acide). 632
— (nitrile). 635
Oxaliques (amides). 634
Oxamide. 634
Oxamique (acide). 634
Oxindol, 810
— (di). 810
Oxyanthraquinones. 734
— (di). 735
— (hexa). 742
— (mono). 734
— (tétra). 741
— (tri). 740
Oxyazoïques (composés). 668
Oxybenzoïques (acides). 785
— (alcools). 769
— (aldéhydes). 770
Oxybromure de phosphore. 132
Oxychlorure de carbone. 621
— de magnésium. 257
— de phosphore. 132
— de plomb. 366
— de zinc. 263
Oxyde d'aluminium. 302
— d'antimoine. 146
— — (per). 148
— d'argent. 237
— d'azote (bi). 111
— — (per). 113
— — (proto). 110
— azoteux. 110
— azotique. 111
— de baryum (bi). 251
— — (proto). 250
— des battitures. 346
— de bismuth. 152
— de cadmium. 269
— de calcium. 240
— de chlore (per). 47
— de chrome (sesqui). 318
— cuivreux. 280
— cuivrique. 280
— d'éthyle. 498
— d'éthylène. 511
— de fer. 346
— ferrique. 346
— ferroso-ferrique. 346
— graphitique. 81
Oxyde de lithium. 219
— de magnésium. 258
— magnétique. 346
— de manganèse (rouge). 325
— de manganèse (sesqui). 326
— manganeux. 325
— manganique. 326
— manganoso-manganique. 325
— mercureux. 289
— mercurique. 289
— de méthyle. 478
— de plomb (per). 368
— — (proto). 366
— — (puce). 368
— de potassium. 166
— de sodium. 182
— stanneux. 376
— stannique. 376
— de strontium (bi). 255
— — (proto). 254
— de zinc. 264
Oxydes alcooliques. 406
— métalliques. 156
Oxygène. 35
Oxymuriate d'étain. 375
Oxypurpurine. 741
Ozone. 39

P

Packfund. 279, 356
Palladium. 381
Palmitine. 517
Palmitique (acide). 596
Papavérine. 821
Papier parchemin. 565
Paraffine. 461
Paraleucaniline. 760
Pararosaniline. 775
Patchoulène. 803
Pattinsonnage. 229
Pélargonique (acide). 595
Pentanes. 457
Peonine. 730
Perchlorates. 48
Pétrole d'Amérique. 458
Pétrole de Bakou. 462
— (industrie). 457
Phénanthraquinone. 742
Phénanthrène. 705
Phénates. 717
Phénique (acide). 715
Phénol. 715
— (dérivés nitrés). 717
— (dérivés sulfonés). 719
Phénol-phtaléine. 781
Phénols (généralités). 658
— diatomiques. 724
— monoatomiques. 715
— triatomiques. 727
Phénylamine. 743
— (di). 750
— (tri). 752
— (sels de). 745
Phénylaniline. 750
Phénylanthracène. 705
Phényléthylène. 696
Phénylméthane (série du). 651, 700
Phénylméthane (di). 700
Phloroglucine. 728
Phloxine. 782
Phorol. 720
Phosgène (gaz). 621
Phosphates (hypo). 130
— (méta). 134
— (ortho). 131
— (para). 133
— (pyro). 133
— (super). 246
— d'ammonium. 108
— de calcium. 246
— de sodium. 204
Phosphine. 761
Phosphines. 419
Phosphites. 129
— (hypo). 128
Phosphore. 120
— ordinaire. 120
— — (fabrication). 121
— (rouge). 121
— — (fabrication). 124
Phosphoreux (acide). 129
Phosphorique (acide méta). 133
— (— ortho). 130
— (— para). 132
— (— pyro). 132
— (anhydride). 134

Phosphorique vitreux (acide). 133
Phtaléines. 780
Phtalidéines. 781
Phtalidines. 780
Phtalines. 780
Phtalique (acide) 796
Phtalols. 780
Picène. 711
Picoline. 812
Picrate de calcium. 718
— de potassium. 718
— de sodium. 718
— de strontium. 718
Picrates. 718
Picrique (acide). 717
Pierre à cautère. 167
— infernale. 238
— à plâtre. 248
Pink-color. 377
Platine. 379
— (métallurgie). 380
Plomb. 359
— (affinage). 364
— (métallurgie). 359
Plombagine. 81
Polysaccharides. 557
Ponceaux. 765, 766
Porcelaine dure. 313
— tendre. 315
Potasse caustique. 166
— perlasse. 170
— raffinée. 171
Potassium. 161
— (fabrication). 162
Potée d'étain. 365, 377
Poterie émaillée. 311
— à pâte dure opaque 312
— — translucide. 313
— à pâte tendre. 309
— vernissée. 310
Pourpre de Cassius. 377
Primerose. 782
Propane. 457
Propionates. 589
Propionique (acide). 589
Propylacétique (acide) 591
— (acide iso). 591
Propyle (hydrure de). 457
Propylènes. 465
Propyléthylique (alcool). 507
— (aldéhyde). 508
Propylglycérine. 512
Propyliques (alcools). 505
— (aldéhydes). 506
— (glycols). 511
Protocatéchique (acide) 787
— (alcool). 771
— (aldéhyde). 771
Prussiate jaune de potassium. 573
— rouge de potassium. 578
Pseudoleucaniline. 760
Purpurine. 740
— (iso). 741
Purpuroxanthine. 739
Pyrène. 710
Pyridine. 812
Pyridiques (acides carbo). 813-815
— (bases). 812
— — (préparation) 814
Pyrite magnétique. 348
Pyrocatéchine. 724
Pyrocrésols. 723
Pyrogallique (acide). 727
Pyrogallol. 727
Pyrogallol-phtaléine. 782
Pyroligneux (acide). 582
Pyromucique (aldéhyde). 808
Pyrosine. 782
Pyroxyle. 565
Pyrrol. 809
— (diméthyl). 809
— (méthyl). 809
— (homo). 809
— (série du). 806

Q

Quinidine. 824
Quinine. 824
Quinique (acide). 797
Quinizarine. 739
Quinoléine. 814
Quinoléiques (bases). 814
Quinone. 731
— (perchlorée). 731
Quinones. 731
— (généralités). 660

R

Raffinose. 557
Réalgar. 142
Résine. 800
— de boutique). 801
— (essence de). 804
— (huile de). 803
Résorcine. 724
— phtaléine. 781
Retène. 711
Rocelline. 765
Rosaniline ordinaire. 776
— (para). 775
— sulfonée. 778
Rose Bengale. 782
Rosolique (acide). 730
Rubian. 735
Rubis. 303
Rufigallique (acide). 742

S

Saccharine. 768
Saccharique (acide). 646
Saccharose. 533
Saccharoses. 533
Salicylate de méthyle. 787
— de phényle. 787
Salicylates. 786
Salicylique (acide). 785
— (alcool). 769
— (aldéhyde). 770
Salicyliques (éthers). 786
Salicylol. 770
Saligénine. 769
Salinage. 180
Salol. 789
Salpêtre. 168
— du Pérou. 185
Sarcosine. 631
Savons. 605
— de Bécœur. 139
— blancs de Marseille. 609
— par empâtage. 610
— marbrés. 605
— mous. 612
— de toilette. 611
— de résine. 611

Savons des verriers. 213
Schonite. 175
Sébacique (acide). 637
Seignette (sel de). 645
Sélenhydrique (acide). 76
Sélénieux (acide et anhydride). 76
Sélénique (acide). 76
Sélénium. 76
Sel ammoniac. 104
— gemme. 180
— marin. 178
Sels (généralités). 160
— d'aluminium. 304
— ammoniacaux. 104
— d'argent. 237
— de baryum. 252
— de bismuth. 152
— de cadmium. 270
— de calcium. 244
— de chrome. 323
— de cobalt. 353
— de cuivre. 281
— d'étain. 375
— de fer. 349
— de lithium. 220
— de magnésium. 258
— de manganèse. 330
— de mercure. 290
— de nickel. 357
— de plomb. 369
— de potassium. 168
— de sodium. 185
— de soude (fabrication). 193
— de soude caustiques. 193
— de soude non caustiques. 194
— de strontium. 255
— de zinc. 266
Série de l'anthracène 651, 701
— aromatique. 648, 684
— — (produits d'addition de la) 797
— benzinique. 650, 684
— du diphényle 651, 700
— du fluorène. 651, 705
— du furfurane. 807
— grasse. 394, 449
— de la naphtaline 652, 706
Série du phénylméthane. 651 et 700
— pyridique. 812
— du pyrrol. 807
— quinoléique. 812
— du thiophène. 807
Sérine (du sang). 828
Silicates. 9
— d'alumine. 307
— de potassium. 175
— de sodium. 212
Silice. 95
Silicichloroforme. 92
Silicique (anhydride). 95
Siliciques (acides). 93
— (hydrates). 93
Silicium. 91
Similor. 279
Smaltine. 350
Sodium. 176
Sorbine. 532
Soude (à l'ammoniaque). 197
— caustique. 182
— (à la cryolithe). 202
— Leblanc. 189
— Solvay. 197
Soufre. 48
— (fabrication). 50
— (raffinage). 52
— (régénéré). 196
— doré d'antimoine 148
— mou. 49
Spath-fluor. 239
Spiegel. 337
Speiss. 352
Stannate de chrome. 377
— de sodium. 378
Stannates. 377
— (méta). 378
Stannique (acide). 377
— — (méta). 378
Stéarines. 517
Stéarique (acide). 597
Strontiane. 254
Strontium. 254
Strychnine. 822
Stucs. 249
Styrolène. 696
Sublimé corrosif. 287
Succinique (acide). 637
Sucre de betteraves. 535
— (fabrication). 550
Sucre (raffinage). 553
— de cannes. 533
— de chiffons. 565
— de lait. 556.
— des mélasses (extraction). 551
Suifs. 525
Sulfanilique (acide). 746
Sulfarsénieux (acide). 139
Sulfarsénique (acide). 141
Sulfate d'aluminium. 304
— — et d'ammonium. 307
— — et de potassium. 305
— — et de sodium 307
— d'ammonium (acide). 109
— — (neutre). 108
— d'aniline. 746
— d'argent. 238
— de baryum. 253
— de cadmium. 270
— de calcium. 248
— de chrome. 323
— — et de potassium. 323
— de cobalt. 353
— de cuivre. 282
— de diazobenzine. 762
— d'éthyle. 501
— ferreux. 349
— de lithium. 221
— de magnésium. 259
— manganeux. 330
— mercureux. 291
— mercurique. 291
— de nickel. 358
— de nitrosyle. 111
— de plomb. 372
— de potassium (acide). 175
— — (neutre). 174
— de sodium (acide) 211
— — (neutre). 205
— de strontium. 256
— de toluidine. 755
— de zinc. 267
Sulfates. 73
Sulfhydrique (acide). 54
Sulfite de sodium. 211
— — (bi). 211
Sulfites. 59

Sulfocarbimide. 628
Sulfocarbonique (acide). 622
Sulfocyanates. 629
Sulfocyanique (acide). 628
Sulfodithiocarbonique (acide). 622
— (anhydride). 623
Sulfothiocarbonique (acide). 621
Sulfovinique (acide). 501
Sulfure d'antimoine. 148
— — (oxy). 149
— d'arsenic. 142
— de baryum. 252
— de cadmium. 269
— de calcium. 244
— de carbone. 623
— — (oxy). 621
— de carbonyle. 621
— cuivreux. 281
— cuivrique. 281
— de fer. 348
— ferreux. 348
— de manganèse. 329
— mercureux. 289
— mercurique. 289
— de molybdène. 385
— de plomb. 368
— de potassium (mono). 167
— — (penta). 168
— de sodium (mono). 184
— — (tétra). 185
— stanneux. 378
— stannique. 379
— de strontium. 255
— de zinc. 266
Sulfures. 157
Sulfureux (acide). 57
— (anhydride). 57
Sulfureux liquide (acide). 59
Sulfurique (acide). 60
— — (concentration). 69
— — (fabrication). 61
— — (purification). 72
— — (di). 73
— (anhydride). 75
Superphosphates. 246
Synaptase. 767

T

Talc. 256
Tannage. 790
Tannin. 789
Tannins. 788
Tartrate d'ammonium. 643
— d'antimoine. 643
— d'antimoine et de potassium. 643
— de baryum. 643
— de calcium. 643
— de potassium. 644
— de sodium. 644
— — et de potassium. 645
Tartrates. 642
Tartre soluble. 644
Tartrique (acide). 639
Tellure. 77
Tellureux (acide et anhydride). 77
Tellurhydrique (acide). 77
Tellurique (acide). 77
Térébène. 802
— (di). 803
Térébéniques (carbures). 798
— (polymères). 803
Térébenthène. 798
— (iso). 798, 802
— (méta). 798
Térébenthène (chlorhydrates de). 801
— (hydrates de) 801
— (isomères du). 802
— (sesqui). 803
— (tétra). 803
Térébenthine (essence de). 799
Térébenthyle (di). 803
Terpènes. 798
Terpilène. 802
Terpine. 801
Terpinol. 801
Terre d'ombre. 82
Tétrazoïques (composés). 766
Théine. 823
Théobromine. 823
Théorie atomique. 4
Thiophène. 808
— (série du). 807
Thiophénique (acide). 809
Thiosulfurique (acide). 75
Thiotolène. 808
Thiotolène-carbonique (acide). 809
— di-carbonique (acide). 809
Thymols. 720
Tinkal. 187
Toluène. 690
— dérivés bromés. 692, 693
— (dérivés chlorés). 691, 693
— (derivés nitrés). 694
— (dérivés sulfoniques). 695
— (héxahydrure de). 797
— (tétrahydrure de). 797
Toluidines. 754
Toluiques (acides). 796
Toluquinone. 731
Toluylique (alcool). 772
Tolyphénylamine. 753
Tombac. 279
Tour de Gay-Lussac. 67
— de Glover. 68
Tourbe. 82
Triamidocrésyldiphénylcarbinol. 776
Triamidocrésyldiphénylméthane. 761
Triamidodicrésyldiphénylméthane. 761
Triamidotriphénylcarbinol. 775
Triamidotriphénylméthane. 760
Triéthylamine. 503
Triméthylamine. 480
Trioxycrésyldiphénylméthane. 729
Trioxyméthylène. 481
Trioxynaphtaline. 728
Trioxytriphénylméthane. 729
Triphénylamidométhane. 759
Triphénylamine. 752
Triphénylbenzine. 700

Triphénylcarbinol. 773
Triphénylcarbinolcarbonique. 780
Triphénylméthane. 701
Triphénylméthane (amines du). 759
Tropéolines. 764, 765
Tuiles. 310
Tungstène. 385
Tungstique (acide et anhydride). 386

U

Uramiques (acides). 628
Urée. 626
Urées substituées. 627
Uréides. 628
Uréthanes. 626
Urique (acide). 629

V

Valéral. 508
Valérate d'ammonium. 592
— d'amyle. 508
— de baryum. 592
— de calcium. 592
— de fer. 593
— de zinc. 593
Valérates. 592
Valérines. 517
Valérique (acide normal. 591
— (acide ordinaire). 591
Vanadate d'ammonium. 298
— de potassium. 298
— de sodium. 298
Vanadates. 297
Vanadiques (acides). 297
— (anhydrides). 296
Vanadium. 296
Vanilline. 771
Vanillique (acide). 788
— (alcool). 771
— (aldéhyde). 771
Vaseline. 461
Vergeoises. 555
Vermillon. 290
— d'antimoine. 149
Verre. 213
— (fabrication). 214
— d'antimoine. 149
— à bouteilles. 216
— d'optique. 218
— soluble. 175, 212
— trempé. 214
— à vitre. 215
Vert brillant. 774
— émeraude. 319
— à l'essence. 774
— de gris. 282
— Guignet. 319
— malachite. 774
— méthyle. 776
— minéral. 282
Vert de Scheele. 281
— de Schweinfurt. 281
Vinaigre. 579
Violet cristallisé. 776
— de Paris. 775
Vitriol blanc. 267
— bleu. 282
— de Goslard. 267
— (huile de). 60
— vert. 349

X

Xylénes. 696
— (dérivés nitrés). 697
— (dérivés sulfoniques). 698
— (dihydrure de). 798
— (hexahydrure de). 797
— (tétrahydrure de). 797
Xylidines. 756
Xylyphénylamine. 753

Z

Zinc. 260
— (alliage de). 263
— (gris de). 261
— (métallurgie). 260
— (purification). 262
Zingage. 231

ÉVREUX, IMPRIMERIE DE CHARLES HÉRISSEY

Chem 7108.90
Traite de chimie appliquee a l'i
Cabot Science 001838991
3 2044 091 852 350